

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Basizität von Amino- und Carbonyl-Gruppen  
in kleinen Molekülen**

Joachim Albrecht Heinrich Axhausen

aus

Prien am Chiemsee

2013

### Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. A. Kornath betreut.

### Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 23.09.2013

.....  
Joachim Axhausen

Dissertation eingereicht am 23.09.2013

1. Gutachter: *Prof. Dr. Andreas Kornath*

2. Gutachter: *Prof. Dr. Thomas Klapötke*

Mündliche Prüfung am 04.11.2013

„In Wirklichkeit gibt es nur die Atome und das Leere.“

*Demokrit*

*Andreas*

*Maria, Heinrich*

*Gaby*

*Nadine, Theresa, Can*

*Mathias, Christian, Mahdi, Alex,*

*Karin*

*Manuel, Yvonne, Dominik, Felix,*

*Thomas, Julia*

*Conni, Moni, Amrei, Geraldine*

*Heidi, Ina, Michi, Claudia*

*Markus, Otmar, Stephan, Harald*

*Katharina, Klaus, Ino*

*Paula, Vincent, Daniel*

*Danke!*



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Handhabung der binären supersauren Systeme HF/SbF <sub>5</sub> und HF/AsF <sub>5</sub>	5
1.2	Methoden zur Charakterisierung	7
1.2.1	Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie	7
1.2.2	Tieftemperatur-FT-Raman-Spektroskopie	8
1.2.3	Tieftemperatur-FT-Infrarot-Spektroskopie	9
1.2.4	Einkristallröntgenstrukturbestimmung	10
1.2.5	Theoretische Berechnungen	11
1.3	Chemikalien	12
1.4	Literatur	13
<b>2</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>19</b>
<b>3.1</b>	<b>Protoniertes Acetamid [H<sub>3</sub>CC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [MF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (M = As, Sb)</b>	<b>19</b>
3.1.1	Einleitung	19
3.1.2	Darstellung	20
3.1.3	Charakterisierung	20
3.1.3.1	Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie	20
3.1.3.2	Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie	22
3.1.3.3	Theoretische Berechnungen	28
3.1.3.4	Einkristallröntgenstruktur	30
3.1.4	Fazit	34
3.1.5	Experimenteller Teil	35
3.1.6	Literatur	37
<b>3.2</b>	<b>Protoniertes Thioacetamid [H<sub>3</sub>CC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [MF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (M = As, Sb)</b>	<b>39</b>
3.2.1	Einleitung	39
3.2.2	Darstellung	39
3.2.3	Charakterisierung	40

3.2.3.1	Tiefemperatur-NMR-Spektroskopie	40
3.2.3.2	Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie	41
3.2.3.3	Theoretische Berechnungen	46
3.2.3.4	Einkristallröntgenstruktur	47
3.2.4	Fazit	51
3.2.5	Experimenteller Teil	52
3.2.6	Literatur	54
<b>3.3</b>	<b>Protoniertes Formamid <math>[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{H}]^+ [\text{MF}_6]^-</math> (M = As, Sb)</b>	<b>55</b>
3.3.1	Einleitung	55
3.3.2	Darstellung	56
3.3.3	Charakterisierung	56
3.3.3.1	Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie	56
3.3.3.2	Theoretische Berechnungen	60
3.3.3.3	Einkristallröntgenstruktur	61
3.3.4	Fazit	65
3.3.5	Experimenteller Teil	66
3.3.6	Literatur	68
<b>3.4</b>	<b>Protonierter Harnstoff</b>	<b>69</b>
<b>3.4.1</b>	<b>O-protonierter Harnstoff <math>[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-</math> (M = As, Sb)</b>	<b>70</b>
3.4.1.1	Darstellung	70
3.4.1.2	Charakterisierung	71
3.4.1.2.1	Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie	71
3.4.1.2.2	Theoretische Berechnungen	76
3.4.1.2.3	Einkristallröntgenstruktur	77
3.4.1.3	Experimenteller Teil	81
<b>3.4.2</b>	<b>N,O-diprotonierter Harnstoff <math>[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{MF}_6]^-</math> (M = As, Sb)</b>	<b>83</b>
3.4.2.1	Darstellung	83
3.4.2.2	Charakterisierung	83
3.4.2.2.1	Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie	83
3.4.2.2.2	Theoretische Berechnungen	89
3.4.2.2.3	Einkristallröntgenstruktur	90

3.4.2.3	Experimenteller Teil	95
3.4.3	Fazit	97
2.4.4	Literatur	98
<b>3.5</b>	<b>Protonierter Thioharnstoff</b>	99
<b>3.5.1</b>	<b>S-protonierter Thioharnstoff <math>[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-</math> (M = As, Sb)</b>	100
3.5.1.1	Darstellung	100
3.5.1.2	Charakterisierung	100
3.5.1.2.1	Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie	100
3.5.1.2.2	Theoretische Berechnungen	105
3.5.1.2.3	Einkristallröntgenstruktur	106
3.5.1.3	Experimenteller Teil	110
<b>3.5.2</b>	<b>N,S-diprotonierter Thioharnstoff <math>[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{MF}_6]^-</math> (M = As, Sb)</b>	112
3.5.2.1	Darstellung	112
3.5.2.2	Charakterisierung	112
3.5.2.2.1	Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie	112
3.5.2.2.2	Theoretische Berechnungen	118
3.5.2.2.3	Einkristallröntgenstruktur	119
3.5.2.3	Experimenteller Teil	123
3.5.3	Fazit	125
3.5.4	Literatur	126
<b>3.6</b>	<b>Cyanamid in HF/MF<sub>5</sub> (M = As, Sb)</b>	128
<b>3.6.1</b>	<b>Protoniertes Cyanamid <math>[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{MF}_6]^-</math> (M = As, Sb)</b>	128
3.6.1.1	Darstellung	128
3.6.1.2	Charakterisierung	128
3.6.1.2.1	Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie	128
3.6.1.2.2	Theoretische Berechnungen	132
3.6.1.2.3	Einkristallröntgenstruktur	133
3.6.1.3	Experimenteller Teil	136
<b>3.6.2</b>	<b>Protoniertes Formamid <math>[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-</math> (M = As, Sb)</b>	138
3.6.2.1	Darstellung	138
3.6.2.2	Charakterisierung	138

3.6.2.2.1	Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie	138
3.6.2.2.2	Theoretische Berechnungen	142
3.6.2.2.3	Einkristallröntgenstruktur	143
3.6.2.3	Experimenteller Teil	146
3.6.3	Fazit	148
3.6.4	Literatur	149
<b>3.7</b>	<b>Protonierte Dithiocarbamidsäure <math>[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{MF}_6]^-</math> (M = As, Sb)</b>	150
3.7.1	Einleitung	150
3.7.2	Darstellung	151
3.7.3	Charakterisierung	153
3.7.3.1	Tiefemperatur-NMR-Spektroskopie	153
3.7.3.2	Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie	153
3.7.3.3	Theoretische Berechnungen	157
3.7.4	Fazit	159
3.7.5	Experimenteller Teil	160
3.7.6	Literatur	162
<b>3.8</b>	<b>Hexafluoroarsen(V)-säure <math>\text{HAsF}_6</math></b>	163
3.8.1	Einleitung	163
3.8.2	Darstellung	164
3.8.3	Charakterisierung	165
3.8.3.1	Quantenchemische Berechnungen	165
3.8.3.2	Einkristallröntgenstruktur	168
3.8.4	Fazit	170
3.8.5	Experimenteller Teil	171
3.8.6	Literatur	173
<b>4</b>	<b>Anhang</b>	174
4.1	Abkürzungsverzeichnis	174
4.2	Publikationen, Präsentationen, Konferenzz- und Filmbeiträge	175

# 1 Einleitung

Sowohl in belebter als auch unbelebter Natur sind zahlreiche Säuren zu finden. Aus diesem Grund sind Säuren schon weit länger bekannt als es eine systematische wissenschaftliche Herangehensweise an diese Thematik gibt. Säuren sind für ihren sauren Geschmack bekannt aber auch und dafür, dass sie die Farbe von Pflanzen verändern können. Beispielsweise sind hier Farbstoffe aus dem Kohlgemüse Blaukraut, dem Malvengewächs Hibiskus oder der Flechte Lackmus zu nennen.<sup>[1, 2]</sup>

Im Altertum waren bereits Essig und seine Herstellung durch aerobe Gärung alkoholischer Flüssigkeiten bekannt. Babylonier und Ägypter verwendeten beispielsweise Essigsäure um Speisen zu würzen und zu konservieren.<sup>[2]</sup> Die wichtigsten Mineralsäuren sind etwa seit 1200 n. Chr. bekannt. Dazu zählen beispielsweise „Vitriolöl“ (Schwefelsäure) sowie Salpeter-, Salz-, Kiesel- und Borsäure. Etwa bis 1800 n. Chr. wurden Säuren allein durch ihren sauren Geschmack, ihre Wasserlöslichkeit und ihre Eigenschaft andere Substanzen aufzulösen definiert. Die chemischen Termini „Säure“ und „Base“ sind erstmals bei *Otto Tachenius* 1666 zu finden.<sup>[3]</sup> Eine sehr anschauliche, phänomenologische Definition des Begriffs Säure aus dieser Zeit stammt von dem irischen Naturforscher *Robert Boyle*: Nach ihm ist eine Säure ein Stoff, der

- mit Kreide aufbraust,
- aus Schwefelleber (Kaliumpolysulfid) Schwefel ausfällt,
- gewisse Pflanzenfarbstoffe rötet,
- durch eine Base neutralisiert wird, wodurch alle diese (oben genannten) Eigenschaften aufgehoben werden.<sup>[2]</sup>

Etwa 100 Jahre später postulierte *Antoine Laurent de Lavoisier*, dass Sauerstoff das Element ist, welches für die saure Reaktion von Verbindungen verantwortlich ist. *Humphry Davy* widerlegte das Postulat, da er durch seine Elektrolyseexperimente von Kochsalzlösungen Chlorwasserstoff erzeugte, der saures Verhalten zeigt. Da Chlorwasserstoff keinen Sauerstoff enthält, musste es Wasserstoff sein, der die Acidität bedingt. Dadurch wurde der Weg für die erste wissenschaftliche „Säure-Base-Theorie“ durch dem schwedischen Chemiker und Nobelpreisträger *Svante Arrhenius* geebnet, der sie im Rahmen seiner Ionentheorie beschrieb. Er formulierte das Wasserstoffion ( $H^+$ ) als alleinigen Träger der Eigenschaft „sauer“ und

analog das Hydroxidion ( $\text{OH}^-$ ) als den alleinigen Träger der Eigenschaft „basisch“.<sup>[4]</sup> Eine Erweiterung auf nicht-wässrige Systeme lieferten 1923 nahezu zeitgleich die Forscher *Johannes Nicolaus Brønsted* und *Thomas Lowry* indem sie Säuren als Protonen-Donatoren und Basen als Protonen-Akzeptoren definierten.<sup>[5, 6]</sup>

Die umfassendste Theorie hat *Gilbert Newton Lewis* ebenfalls 1923 veröffentlicht. Nach seiner Definition ist eine Säure ein Elektronenpaar-Akzeptor, wohingegen eine Base einen Elektronenpaar-Donator darstellt.<sup>[7]</sup> Das Konzept wurde 1939 von *Hermann Lux* und *Håkon Flood* aufgegriffen und auf anorganische Schmelzen sowie Interhalogenverbindungen übertragen. Zentrales Teilchen ist hierbei das Oxidion ( $\text{O}^{2-}$ ), wobei Oxidionen-Akzeptoren als Säuren und Oxidionen-Donatoren als Basen definiert wurden.<sup>[8, 9]</sup> Ebenfalls auf dem Konzept von *Gilbert Newton Lewis* basierend, veröffentlichte 1963 *Ralph Pearson* sein Modell über „Hard and Soft Acids and Bases“.<sup>[10]</sup> In diesem Modell wird anhand von Ladungsdichte und Polarisierbarkeit zwischen „hart“ und „weich“ unterschieden. Verbindungen aus einer Säure und einer Base, welche beide „hart“ bzw. „weich“ sind, bilden stabile Verbindungen. Eine weiche Base ist beispielsweise Iodid ( $\text{I}^-$ ), welches mit einer „weichen Säure“, wie dem Silberkation ( $\text{Ag}^+$ ), das stabile Salz Silberiodid ( $\text{AgI}$ ) bildet.

Die Stärke einer *Brønsted*-Säure lässt sich aus der Gleichgewichtslage folgender Reaktionsgleichung (Protolyse) ableiten und wird durch den  $\text{pK}_s$ -Wert ausgedrückt<sup>[2]</sup>:

$$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$$

$$\text{pK}_s := -\log \left[ \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \right]$$

Um  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentrationen von verschiedenen Lösungen einfacher vergleichen zu können, hat bereits 1909 der dänische Biochemiker *Søren Peter Lauritz Sørensen* den pH-Wert als Maß eingeführt.<sup>[11]</sup> Die bis heute gebräuchliche Angabe ist auch als gültige Norm vom Deutschen Institut für Normierung e.V. (DIN 19260) verankert.<sup>[12]</sup> Die Größe ist definiert als negativ dekadischer Logarithmus der Aktivität der Oxoniumionen:

$$\text{pH} := -\log[a(\text{H}_3\text{O})^+]$$

Die Definition bringt einerseits die Einschränkung auf wässrige Systeme (Oxoniumionen) mit sich und andererseits lassen sich starke Säuren (nahezu vollständig dissoziiert) nicht mehr

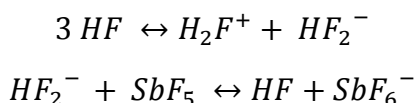
unterscheiden. Stärkere Säuren sind beispielsweise Supersäuren. Der Begriff „super acid“ wurde bereits 1927 von *Norris F. Hall* und *James B. Conant* geprägt. Supersäuren lassen sich anhand des  $H_0$ -Werts quantifizieren. *Louis Plack Hammett* und *Alden Deyrup* führten 1932 die Aciditätsfunktion  $H_0$ <sup>[13]</sup> ein:

$$H_0 := -\log K_{BH^+} + \log \left( \frac{c_B}{c_{BH^+}} \right)$$

bezogen auf das Reaktionsgleichgewicht:  $B + H^+ \leftrightarrow BH^+$

Besitzen Säuren einen  $H_0$ -Wert, der kleiner als -12 ist, so spricht man von Supersäuren. *Ronald James Gillespie* hat 1972 diesen Sachverhalt willkürlich folgendermaßen definiert: „Bei Supersäuren handelt es sich um Säuren, die gleichstark oder stärker als 100prozentige Schwefel- oder Perchlorsäure sind.“<sup>[15]</sup>

Besondere Bedeutung auf dem Gebiet der Supersäuren fanden die Arbeiten von *Roland James Gillespie* und die des Nobelpreisträgers *George Andrew Olah*, der Carbokationen wie z.B. das Trimethylcarbeniumkation in Supersäure stabilisierte.<sup>[16]</sup> Er verwendete dazu ein Gemisch aus Fluorsulfonsäure ( $HSO_3F$ ) und Antimonpentafluorid ( $SbF_5$ ), welches als „magic acid“ große Bekanntheit erlangte. Durch die Zugabe der Lewissäure Antimonpentafluorid ( $SbF_5$ ), wird das Protolysegleichgewicht der Brønstedsäure Fluorsulfonsäure ( $HSO_3F$ ) verschoben und damit  $H_0$ -Werte bis -27 erreicht. Die bis dato stärkste bekannte Supersäure ist das binäre System aus Fluorwasserstoff (HF) und Antimonpentafluorid ( $SbF_5$ ). Dieses System ist sogar im Stande „magic acid“ zu protonieren.<sup>[17]</sup>



In der vorliegenden Arbeit wurden Reaktionen in den Systemen HF/ $SbF_5$  und HF/ $AsF_5$  durchgeführt. Besonders interessant sind dabei Reaktionen kleiner Moleküle mit  $NH_2$ -Gruppen. Neben Alkali- oder Erdalkalimetall-Hydroxiden sind Stickstoff-Verbindungen wichtige Vertreter von Basen. Bekannte, stickstoffhaltige Basen sind z.B. Anilin, Triethylamin oder Ammoniak.<sup>[18, 19]</sup> Nicht zuletzt sind auch die stickstoffhaltigen Purin- und Pyrimidinbasen von großer Bedeutung in biologischen Systemen. In Fall des Makromoleküls

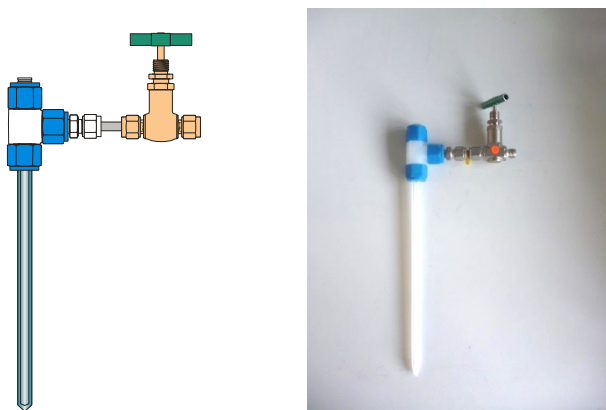
DNS codiert die Sequenz der Basenpaare Adenin und Thymin sowie Guanin und Cytosin die Erbinformation in einem Organismus.<sup>[20]</sup>

Es stellt sich die Frage, wie durch die Nähe zu einer Carbonyl- oder Thiocarbonylgruppe die Basizität einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe geschwächt wird und welche Kationen in Supersäure gebildet werden. Besonders interessant ist hierbei das Verhalten von Harnstoff, da bekannt ist, dass *in vivo* Harnstoff in der Bindungstasche des Enzyms Urease eine Protonierung der Aminogruppe erfährt.<sup>[21]</sup>



## 1.1 Handhabung der binären supersauren Systeme HF/SbF<sub>5</sub> und HF/AsF<sub>5</sub>

Alle Reaktionen wurden in einem im Arbeitskreis entwickelten FEP-Reaktor durchgeführt. Das T-Stück aus PFA ist nach unten mit einem FEP-Schlauch (3/8“) und zur Seite über ein Edelstahlrohr (6 mm) mit einem Nadelventil verbunden. Der Dritte, nach oben ausgerichtete Anschluss wird mit einer Blindkappe verschlossen, welche für die schlenktechnische Zugabe von Substanzen geöffnet werden kann. Abbildung 1 zeigt ein Foto und eine schematische Zeichnung des FEP-Reaktors.

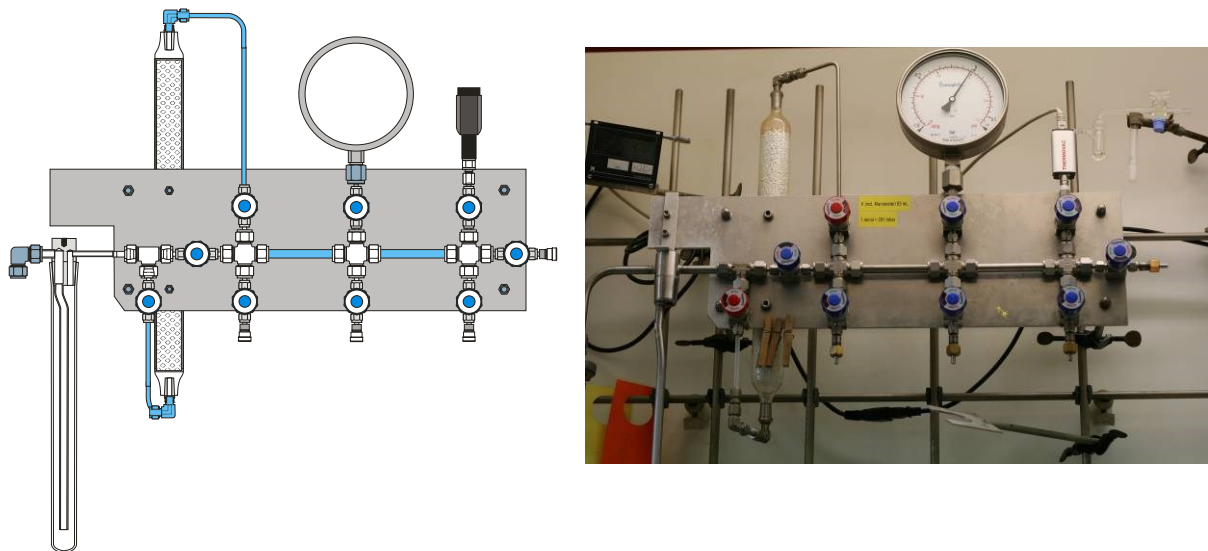


**Abbildung 1:** FEP-Reaktor, Zeichnung<sup>[22]</sup> (links) und Foto (rechts).

Kondensierbare Stoffe werden mit Hilfe einer Vakuumlinie aus Edelstahl gehandhabt. Abbildung 2 zeigt ein Foto und eine schematische Zeichnung der verwendeten Vakuumlinie. Bestandteile der Line sind elektropolierte Edelstahlrohre (12 mm und 6 mm), drei Kreuz-Stücke und ein T-Stück, neun Membranventile, ein analoges Manometer (-1 bis +0,5 bar) sowie ein Wärmeleitfähigkeits-Vakuummeter (Thermovac-Sensor) mit digitaler Anzeige. Über eine Kühlfalle wird die Anordnung mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe (Vacuubrand) verbunden. Da für die Passivierung bzw. Trocknung der Reaktoren Fluor verwendet wird, kommt ein Fluorvernichter zum Einsatz. Es handelt sich um ein mit Sodalime<sup>®</sup> (Hauptbestandteil Calciumhydroxid und Wasser) gefülltes Glasrohr, welches über zwei Ventile einen Bypass zum Hauptventil bildet. Im Fluorvernichter reagiert überschüssiges Fluor gefahrlos ab und kann auf diesem Weg entfernt werden.

Die Handhabung von hydrolyse- und temperaturempfindlichen Verbindungen ist durch den Einsatz von Schlenktechnik möglich. Hierzu wird Schutzgas (Hausleitung, Stickstoff 5.0, Air Liquide oder 50L-Stahlflasche, Argon 6.0, Air Liquide) und Kühlung (Kryostate, Trockeneis, flüssiger Schickstoff) eingesetzt.

Um Spuren von Wasser im Stickstoff der Hausleitung zu entfernen, wurde der Gasstrom in einem Trockentrum aus Glasrohren (ca. 5x60 cm) über Orangegel (Kieselgel mit Indikator) und Sicapent<sup>®</sup> (Phosphorpentoxid mit Indikator) geleitet.



**Abbildung 2:** Vakuumlinie aus Edelstahl, Zeichnung<sup>[22]</sup> (links) und Foto (rechts).

Die Entsorgung von fluorwasserstoffhaltigen Abfällen wie z.B. dem Kühlfalleninhalt erfolgt nach Umsetzung mit wässriger ca. 1M Calciumchlorid-Lösung über als nachweispflichtiger Sondermüll (gemäß Kreislaufwirtschaft-/Abfallgesetz KrW/AbfG) durch die *Wittmann Entsorgungswirtschaft GmbH* (München - Gräfelfing).



Quelle: [29]

**Abbildung 3:** Teile der persönlichen Schutzausrüstung (PSA): Gesichtsschutz (Sperian-Honywell)<sup>[23]</sup>, Handschuhe Vitoject (KCL), Schutzanzug mit Ärmeln Tyvek, Tychem (DuPont).

Bei allen Arbeiten mit Fluorwasserstoff, Arsen- und Antimonpentafluorid sowie deren Salzen oder Adukten ist Arbeitsschutz zwingend erforderlich. Neben allen technischen und organisatorischen Maßnahmen ist eine persönliche Schutzausrüstung für sicheres Arbeiten unabdingbar. Zusätzlich zur laborüblichen Schutzkleidung ist ein Handschutz (resistente Handschuhe aus Fluorelastomeren z.B. Viton) sowie ein Gesichtsschutz (zusätzlich zur Schutzbrille) zu tragen. Zusätzlichen Schutz bieten, falls notwendig, spezielle Schürzen, Ärmel oder Anzüge (z.B. Tyvek/Tychem), welche in Abbildung 3 dargestellt sind.

## 1.2 Methoden der Charakterisierung

### 1.2.1 Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme von NMR-Spektren erfolgte an einem Spektrometer Eclipse 400+ der Firma Jeol (Tokyo, Japan). Die Messfrequenzen der einzelnen Kerne sind in Tabelle 1 angegeben.

**Tabelle 1:** Übersicht der Messfrequenzen gemessener Nuklide

Element	Nuklid	Messfrequenz [MHz]
Wasserstoff	$^1\text{H}$	400.18229
Kohlenstoff	$^{13}\text{C}$	100.62591
Stickstoff	$^{14}\text{N}$	28.918332
Fluor	$^{19}\text{F}$	376.54751
Arsen	$^{75}\text{As}$	68.522

Für die Messung wurden Reaktionsansätze direkt in 4mm-FEP-Reaktoren durchgeführt und analog zu den 3/8“-FEP-Reaktoren mit Trockeneis bzw. flüssigem Stickstoff gekühlt. In der Regel wurde 0.25 mmol des Edukts in HF/AsF<sub>5</sub> umgesetzt und das trockene Salz in Schwefeldioxid gelöst. Der Reaktor wurde abgeschmolzen und in ein 6mm-NMR-Rohr eingeschoben, in welches zuvor ca. 0.15 mL einer Lösung aus *d*<sub>6</sub>-Aceton und Referenzsubstanz gefüllt wurde. Diese Lösung verteilte sich zwischen dem FEP-Rohr und der NMR-Rohrwand und diente als externer Standard.

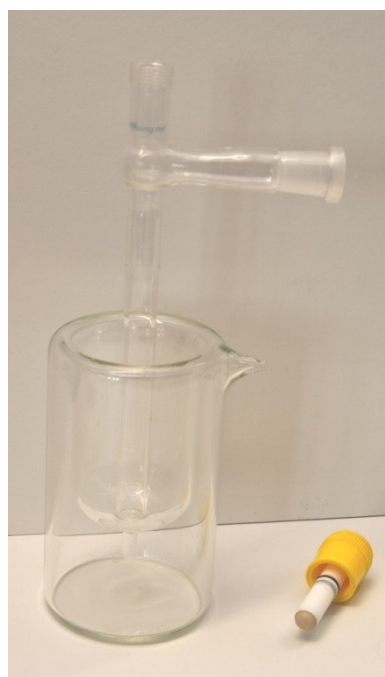
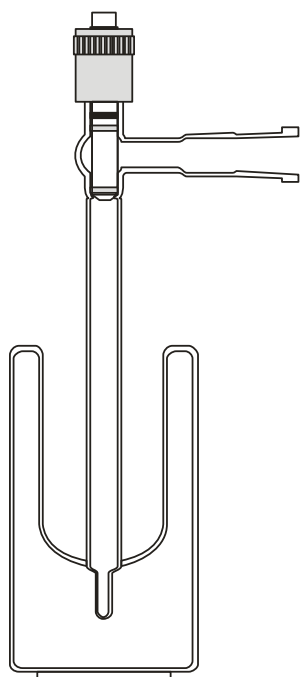
Die Angabe chemischer Verschiebungen  $\delta$  erfolgt unter Bezug auf die Referenzsubstanzen (Aceton, Trichlorfluormethan und Nitromethan) entsprechend Tabelle 2. Die Auswertung (Fouriertransformation des FID und Darstellung) erfolgte mit kern- und gerätespezifischen Prozessierungslisten des Programmpaketes Jeol DELTA Version 4.3.6.

**Tabelle 2:** Chemische Verschiebungen der Referenzsubstanzen<sup>[24]</sup>

Nuklid	Referenz	chem. Verschiebung(en)
<sup>1</sup> H	Aceton	2.09
<sup>13</sup> C	d <sup>6</sup> -Aceton	30.60 / 205.87
<sup>14</sup> N	Nitromethan	0.00
<sup>19</sup> F	Trichlorfluormethan	0.00

## 1.2.2 Tieftemperatur-FT-Raman-Spektroskopie

Um die temperaturlabilen und hydrolyseempfindlichen Verbindungen Raman-spektroskopisch zu untersuchen wurden spezielle Tieftemperatur-Schutzgas-Küvetten aus Glas (Abbildung 4) verwendet.

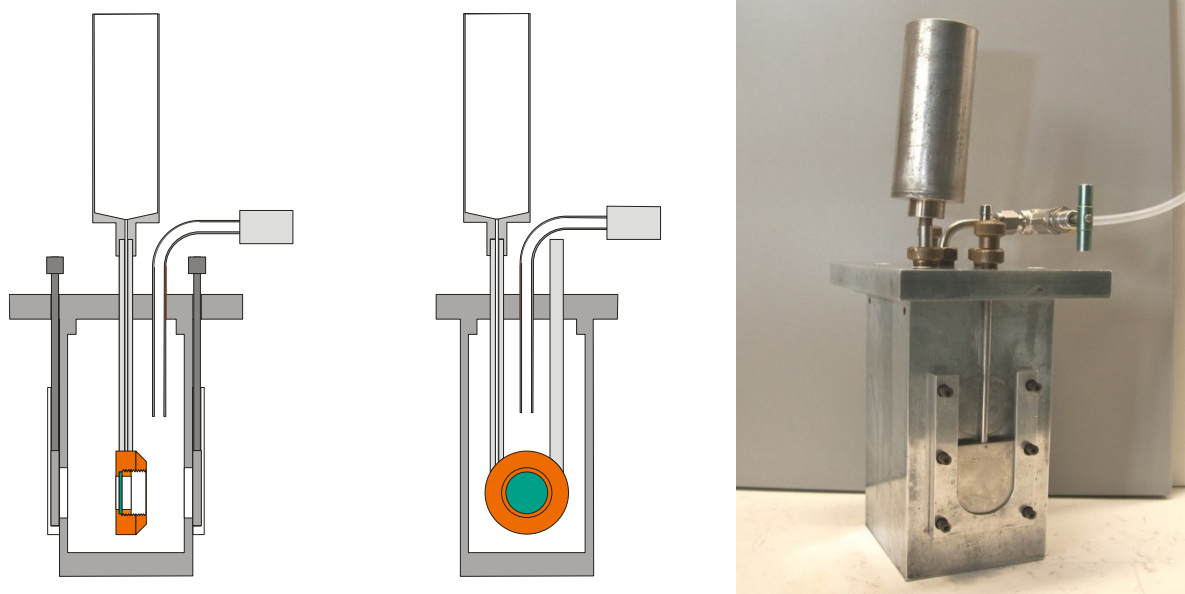


**Abbildung 4:** Tieftemperaturschutzgasküvette mit Young®-Hahn, Zeichnung<sup>[27]</sup> (links) und Foto (rechts).

Mit der Küvette war es möglich die Verbindungen mit flüssigem Schickstoff zu kühlen und unter Schutzgas (i.d.R Argon oder Stickstoff) zu handhaben. Die Messungen wurden an einem FT-Ramanspektrometer (MultiRam) der Firma Bruker (Billerica, Massachusetts, USA) durchgeführt. Als Ramanlaser diente ein Nd:YAG-Infrarotlaser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) mit einstellbarer Leistung bis 1000 mW. Typische Meßparamter waren 100 Scans bei 300 mW Leistung. Die Steuerung des Spektrometers erfolgte mit der Gerätesoftware OPUS Version 6.5 mit der auch im Anschluss an die Messung die Spektren ausgewertet wurden. Die intensivste Linie wurde auf 100 normiert.

### 1.2.3 Tieftemperatur-FT-Infrarot-Spektroskopie

Zur Aufnahme von IR-Spektren kamen spezielle Messzellen (sog. „Woodpeckerzellen“) zum Einsatz. Abbildung 5 zeigt eine schematische Zeichnung und ein Foto der Messzelle. Analog zur Raman-Küvette wurden die Verbindungen mit flüssigem Schickstoff kühlt und unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) gehandhabt. Zur Messung wurde die Substanz auf ein gekühltes CsBr-Einkristall-Fenster ( $\varnothing = 25 \text{ mm}$ ) aufgebracht und mit einem gekühlten PTFE-Stempel darauf verrieben.



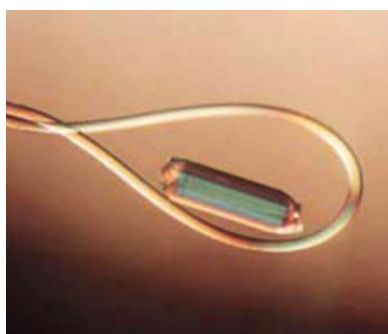
**Abbildung 5:** Tieftemperaturschutzgasküvette (Woodpeckerzelle), Zeichnung<sup>[27]</sup> (links und Mitte) und Foto (rechts).

Die Messung erfolgte an einem FT-IR-Spektrometer (Vertex 80v) der Firma Bruker (Billerica, Massachusetts, USA). Die Probenkammer konnte getrennt vom Gerät evakuiert und belüftet werden. Die Steuerung des Spektrometers erfolgte mit der Gerätesoftware OPUS Version 6.5 mit der auch im Anschluss an die Messung die Spektren ausgewertet wurden. Falls nötig, wurde eine Grundlinienkorrektur (konkave Gummibandmethode) durchgeführt.

### 1.2.4 Einkristallröntgenstrukturbestimmung

Alle Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Oxford Diffraction XCalibur3 Diffraktometer (seit 2008 Firma Varian, Palo Alto, Kalifornien, USA) mit einem Sapphire CCD-Detektor durchgeführt.<sup>[25]</sup> Als Röntgenquelle diente Mo- $K_\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Die Einkristalle wurden im gekühlten Schutzgasstrom ( $\text{N}_2$ ) an einem Polarisations-Stereomikroskop in einem Tieftemperatur-PFPE-Öl ausgewählt und mit Hilfe einer Nylonschlinge (*Loop*, Hampton Research; Abbildung 6) fixiert.

Die Datensammlung und Datenreduktion wurden mit der Software CRYSLISPRO<sup>[26]</sup> durchgeführt. Die Strukturen wurden mittels SHELXS-97<sup>[27]</sup>, SIR-92<sup>[28]</sup> oder SIR-97<sup>[29]</sup> gelöst, mit SHELXL-97<sup>[30]</sup> verfeinert und anschließend durch das Programm PLATON<sup>[31]</sup> geprüft, welche alle im WINGX<sup>[32]</sup> Software-Paket integriert sind.



**Abbildung 6:** Kristall in einem CryoLoop<sup>TM</sup> (Hampton Research).<sup>[33]</sup>

### 1.2.5 Quantenchemische Berechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Gaussian-Programmpaket Version 03 und 09 durchgeführt.<sup>[34]</sup> GaussView<sup>[35]</sup> in den Versionen 3.0.7 und 5.0.8 wurde für das Erstellen von Eingabedateien und zur Visualisierungen von Strukturen, sowie Schwingungsmoden verwendet. In der Regel wurden die Rechnungen nicht am lokalen Arbeitsplatzcomputer, sondern auf den Linux-Clustern *cupclu 1*, *cupclu 2* und *cupclu 3* (Tabelle 3) der Fakultät, durchgeführt.

**Tabelle 3:**Übersicht der Fakultätscluster

Clusterbezeichnung	Name	Aufbau (Prozessoren)
cupclu1	<i>Intel Xeon</i>	27 Dual Xeon PCs mit 2.67 GHz
cupclu2	<i>AMD Opteron 250</i>	5 Dual Opteron PCs mit 2.4 GHz
cupclu3	<i>AMD Opteron 2216 HE</i>	28 Dual Opteron PCs mit 2.4 GHz

Die besten Resultate wurden mit der DFT-Methode PBE1PBE erzielt.<sup>[36]</sup> Diese Methode wurde für alle Rechnungen verwendet. Als Basissatz fand für alle Rechnungen 6-311(3df,3dp) Anwendung.<sup>[37-39]</sup>

## 1.3 Chemikalien

**Tabelle 4:** Auflistung der verwendeten Chemikalien

Bezeichnung	chem. Formel	MW /g*mol <sup>-1</sup>	Gefahren	CAS-Nummer	Reinheit	Quelle
Acetaldehyd	H <sub>3</sub> C(CO)H	44,05	F+, Xn	[75-07-0]	z.S.	MERCK
Acetamid	H <sub>2</sub> N(CO)CH <sub>3</sub>	59,07	Xn	[60-35-5]	99%	ABCR
Acetamidin-hydrochlorid	H <sub>3</sub> CC(NH)NH <sub>2</sub> *HCl	94,54	Xi	[124-42-5]	>97%	Fluka
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	17,03	T, N	[7664-41-7]	3.8 (99,98%)	Messer
Antimon(V)-fluorid	SbF <sub>5</sub>	216,74	Xn, N	[7783-70-2]	98%	VWR
Arsen(V)-fluorid	AsF <sub>5</sub>	169,91	T, N	[7784-36-3]		Solvay
Bis(trimethylsilyl)carbodiimid	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiNCNSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	186,41	Xi	[1000-70-0]	97%	ABCR
Calciumfluorid	CaF <sub>2</sub>	78,08	/	[7789-75-5]	rein	Grüssing
Chlorwasserstoff	HCl	36,46	T,C	[7647-01-0]		AppliChem
-12- Cyanamid, stab. mit 0.5% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> NCN	42,04	T	[420-04-2]	98%	ABCR
Cyanwasserstoff	HCN	27,03	F+,T+,N	[74-90-8]		
Deuteriumoxid	D <sub>2</sub> O (2H <sub>2</sub> O)	20,04	/	[7789-20-0]	99,9% D	Deutero
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	F	[64-17-5]		Merck
Fluor	F <sub>2</sub>	38,00	T+, C	[7782-41-4]		Solvay
Fluorwasserstoff	HF	20,00	T+, C	[7664-39-3]		Linde
Formamid	H <sub>2</sub> N(CO)H	45,04	T	[75-12-7]	>98%	Fluka
Harnstoff	H <sub>2</sub> N(CO)NH <sub>2</sub>	60,06	/	[57-13-6]	reinst	
Schwefeldioxid	SO <sub>2</sub>	64,06	T	[7446-09-5]		
Schwefelkohlenstoff	CS <sub>2</sub>	76,14	F+, T	[75-15-0]	99,90%	Fluka
Schwefelsäure rauchend 65% SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *SO <sub>3</sub>	148,08	C	[8014-95-7]	reinst	MERCK
Thioacetamid	N <sub>2</sub> N(CS)CH <sub>3</sub>	75,13	T	[62-55-5]	99+%	ACROS
Thioharnstoff	H <sub>2</sub> N(CS)NH <sub>2</sub>	76,12	Xn, N	[62-56-6]	p.A.	Fluka
Trimethylsilyl N,N-dimethylcarbamate	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> Si	161,28	/	[32115-55-2]	>95.0%	Fluka



## 1.4 Literatur

- [1] Pagni R. M. *Fond Chem* **2009**, *11*, 43–50.
- [2] Falbe J., Regitz M., *Römpf Chemie Lexikon*, Band 2, Georg Thieme Verlag **1990**, Stuttgart – New York.
- [3] Tachenius O., *Ottonis Tachenii Hippocrates chymicus*, Lutetiae Parisiorum **1669**.
- [4] Arrhenius S., *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1887**, *1*, 631–649.
- [5] Lowry T. M., *Chem. and Ind.* **1923**, *42*, 43.
- [6] Brønsted J. N., *Rec. Trav. Chim.* **1923**, *41*, 718.
- [7] Lewis G. N., “*Valence and the Structure of Atoms and Molecules*”, Chemical Catalog, **1923**, New York.
- [8] Lux H., *Ztschr. Elektrochem.* **1939**, *45*, 303–309.
- [9] Flood H., T. Forland, *Acta Chem. Scand.* **1947**, *1*, 592–604.
- [10] Pearson R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [11] Sörensen S. P. L., *Biochem. Zeitschr.* **1909**, *21*, 131–304.
- [12] DIN 19260 pH Messungen Allgemeine Begriffe, DIN Deutsches Institut für Normung e.V..
- [13] Hammet L. P., Deyrup A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721–2739.
- [14] Hall N. F., Conant J. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3047.
- [15] Gillespie R. J., Peel T. E., Robinson E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083–5087.
- [16] Olah G. A., Comisarow M. B., Cupas C. A., Pittman Jr. C. U. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 2997–2998.
- [17] Seelbinder R., Götz N. R., Weber J., Minkwitz R., Kornath A. J., *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 1026.
- [18] Hollemann A. F., Wiberg E., Wiberg N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**, p. 240–244, p. 666.
- [19] Riedel E., Janiak C., *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter **2002**, Berlin, New York, , p. 466–467.
- [20] Löwe B., *Biochemie*, C.C. Buchner, Bamberg, **1989**, 61–65.
- [21] Karplus P. A., Pearson M. A., Hausinger R. P., *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 330–337.
- [22] Prof. Dr. A. Kornath, private Kommunikation.
- [23] <http://www.honeywellsafety.com/DE/Home.aspx> aufgerufen am 04.10.2012.

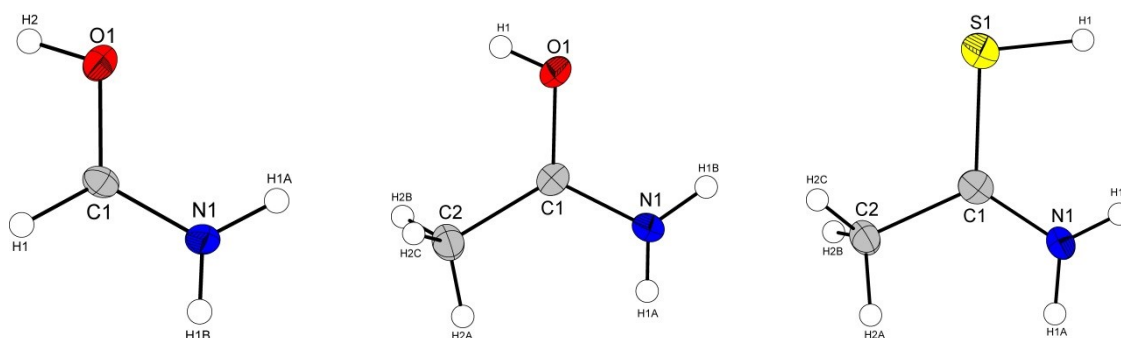
- [24] Fulmer G. R., Miller A. J. M., Sherden N. H., et. al. *Organometallics* **2010**, 29, 176.
- [25] Soltner T., „Neue Aspekte der Chemie des supersauren Mediums HF/GeF<sub>4</sub> und Beiträge zur Protonierung sehr starker organischer Säuren“, Disseration, LMU München, **2011**.
- [26] CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.35.11, **2011**.
- [27] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [28] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, Completion and refinement of crystal structures with SIR92. *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
- [28] A. Altomare, M. C. Burla, M. Cavalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidore, R. Spagna: SIR97, A new Tool for Crystal Structure Determination and Refinement, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115.
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1994**.
- [31] A. L. Spek, Platon, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1999**.
- [32] L. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837–838.
- [33] [http://hamptonresearch.com/documents/product/hr001360\\_cryoloops\\_pdf.pdf](http://hamptonresearch.com/documents/product/hr001360_cryoloops_pdf.pdf) aufgerufen am 22.06.2012.
- [34] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A.

- Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [35] M. Ernzerhof, J. P. Perdew, K. Burke, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, 64, 285-295.
- [36] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5029-5036.
- [37] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, 4, 294-301.
- [38] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639-5648.
- [39] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650-654.

## 2 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird das Verhalten von kleinen Molekülen mit Amino- und Carbonyl- bzw. Thiocarbonylgruppen in den supersauren Systemen gezeigt. Dazu wurde Formamid, Acetamid, Thioacetamid und Dithiocarbamidsäure in HF/SbF<sub>5</sub> und HF/AsF<sub>5</sub> umgesetzt. In diesem Zusammenhang wurde auch Cyanamid in HF/SbF<sub>5</sub> und HF/AsF<sub>5</sub> untersucht.

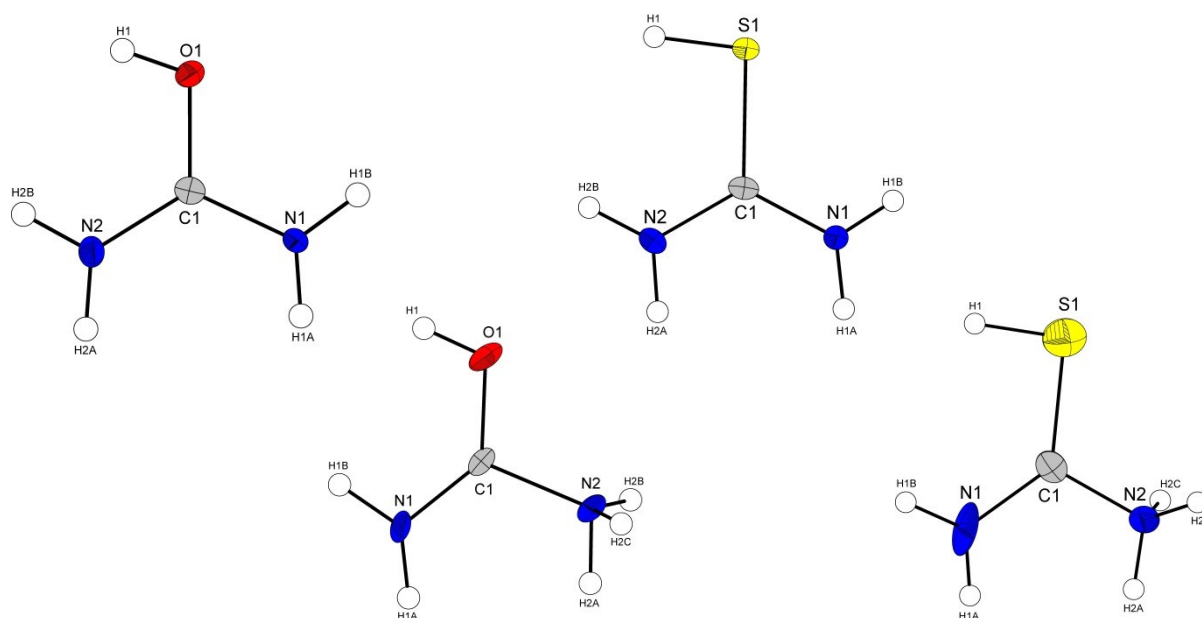
In dieser Arbeit gelang die Isolierung von protoniertem Formamid, welches den einfachsten Vertreter der Moleküle mit Amino- und Carbonylgruppe darstellt. Die O-Protonierung wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse von [HC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, sowie durch Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie, belegt. Die Strukturen von O-protoniertem Acetamid, sowie S-protoniertem Thioacetamid, wurden mittels NMR-, Raman-, IR-Spektroskopie aufgeklärt. Außerdem gelang die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Hexafluoroarsenate [H<sub>3</sub>CC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [H<sub>3</sub>CC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Die Kationen sind im Folgenden dargestellt:



**Strukturen der Kationen: protoniertes Formamid/ Acetamid/ Thioacetamid (von links)**

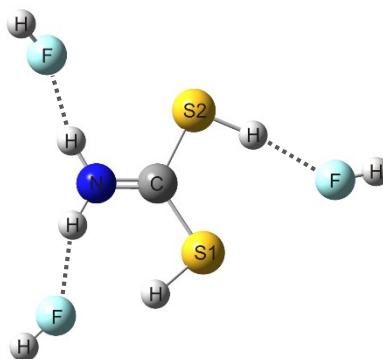
Besonders interessante Ergebnisse wurden bei der Protonierung von Harnstoff und Thioharnstoff erzielt. In analoger Weise zu Acetamid und Thioacetamid führt die Umsetzung in den Supersäuren zu O-protoniertem Harnstoff bzw. S-protoniertem Thioharnstoff. Führt man jedoch die Reaktionen mit zwei Äquivalenten der Lewissäure SbF<sub>5</sub> bzw. AsF<sub>5</sub> durch, beobachtet man die Dikationen [H<sub>2</sub>NC(OH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> und [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Hinweise auf ein Trikation wurden auch bei hohem Säureüberschuss nicht erhalten. Die Verbindungen wurden mit NMR-, Raman-, IR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Kationen der Hexafluoridoantimonate von O-protoniertem Harnstoff, O,N-diprotoniertem Harnstoff, S-protoniertem Thioharnstoff und S,N-diprotoniertem Thioharnstoff haben folgende röntgenographisch ermittelten Strukturen:



#### Strukturen der Kationen von: O-/S-protonierter und O,N-/S,N-diprotonierter (Thio-)Harnstoff

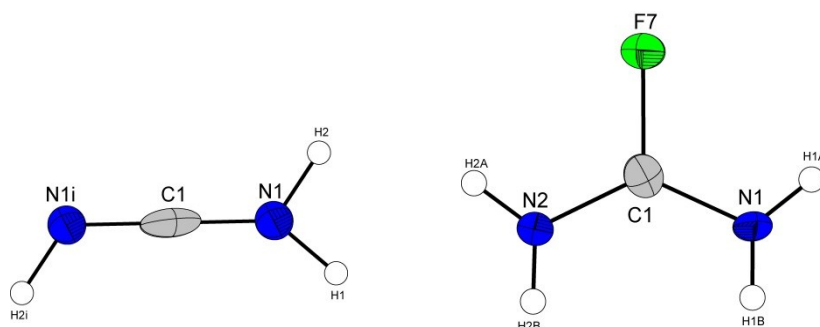
Die Protonierung von Dithiocarbamidsäure wurde schwingungsspektroskopisch und NMR-spektroskopisch belegt. Auch im Fall der Dithiocarbamidsäure erfolgt die Protonierung am Schwefelatom und nicht an der  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Eine  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit wurde quantenchemisch auf PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)-Niveau berechnet und hat folgende Struktur:



Berechnete Struktur der  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit.

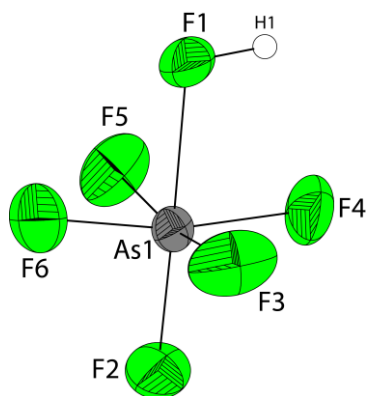
Die Experimente zeigen insgesamt, dass die Basizität der  $\text{NH}_2$ -Gruppe in den untersuchten Molekülen sehr gering ist. Formamid, Acetamid, Thioacetamid und Dithiocarbamidsäure wird in Supersäuren am Sauerstoffatom bzw. am weniger basischen Schwefelatom und nicht an der  $\text{NH}_2$ -Gruppe protoniert. Anhand von Harnstoff bzw. Thioharnstoff wurde gezeigt, dass auch in diesen Fällen zuerst das Chalkogen protoniert wird und erst bei weiterer Erhöhung der Acidität zusätzlich noch eine Protonierung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe erfolgt.

Als besonders vielfältig stellte sich das Verhalten von Cyanamid in den supersauren Medien heraus. Abhängig von der Reaktionstemperatur wurde eine Protonierung zum  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+$ -Kation bzw. eine Protonierung zusammen mit einer Addition von Fluorwasserstoff zum  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+$ -Kation beobachtet. Erstmals wurde hierbei die Struktur von protoniertem Fluoroformamid durch Einkristallröntgenstrukturanalyse von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  belegt.



#### Strukturen der Kationen von: protoniertem Cyanamid und protoniertem Fluoroformamid

Bei der röntgenographischen Charakterisierung des Reaktionsprodukts von Trimethylsilyl-*N,N*-dimethylcarbammat in der Supersäure  $\text{HF}/\text{AsF}_5$  trat Hexafluoridoarsen(V)-säure  $\text{HAsF}_6$  auf. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$  zeigte das Säuremolekül zusammen mit dem Dimethylammoniumsalz. Bislang waren nur die Hexafluoridoarsenate, nicht aber die Existenz des Säuremoleküls bekannt.



## 3 Ergebnisse

### 3.1 Protoniertes Acetamid $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ )

#### 3.1.1 Einleitung

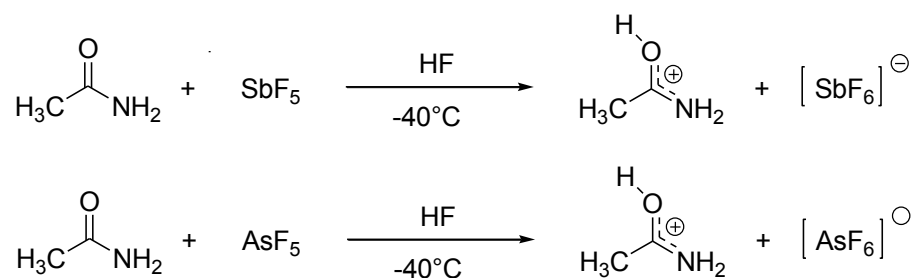
Acetamid bildet in Mineralsäuren wie Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure Halogenide der Form  $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HCl}^{[1,2,3]}$  bzw.  $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HBr}^{[3-5]}$  die hemiprotoniert vorliegen. Die Strukturen wurden von *Muir*<sup>[1]</sup>, *Spinner*<sup>[2]</sup> und *Groth*<sup>[3]</sup> bereits in den Jahren 1977 bis 1980 durch Einkristallröntgenstrukturanalysen und Infrarotspektroskopie belegt. Die Struktur von Acetamid Hemichlorid konnte 1981 zusätzlich durch Neutronenbeugung bestätigt werden.<sup>[6]</sup> Ein einfachprotoniertes Acetamid Hydrochlorid der Form  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NOH}]^+ [\text{Cl}]^-$  wurde bisher lediglich von *Ling-Kang* in einer Glaskapillare als Hydrolyseprodukt von Trimethylsilylchlorid und Acetonitril in Wasser erhalten.<sup>[7]</sup>

Die Existenz unterschiedlicher Protonierungsgrade von Acetamid in Supersäure zeigte *Gubin* anhand von Reaktionen mit Salpetersäure. Dabei identifizierte er Strukturen von Triacetamid Nitrat  $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3 \cdot \text{HNO}_3$ , Acetamid Heminitrat  $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$  sowie von Monoacetamid Nitrat  $(\text{CH}_3\text{CONH}_2) \cdot \text{HNO}_3$ .<sup>[8, 3]</sup>

*Liler* führte bereits NMR-spektroskopische Untersuchungen von  $^{15}\text{N}$ -Acetamid-Lösungen in Fluorsulfon-, Schwefel- und Perchlorsäure durch, konnte aber die Frage nach dem Zusammenhang von Säurestärke und Grad der Protonierung nicht aufklären. Ebenso sind die Strukturen im Feststoff noch ungeklärt.<sup>[9, 10]</sup> Darüber hinaus stellt sich die Frage, ob die Bildung bzw. Isolierung eines Dikations in derart hochaciden Systemen möglich ist.

### 3.1.2 Darstellung

Die Salze  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  bilden sich quantitativ bei der Reaktion von Acetamid in den supersauren Systemen  $\text{HF}/\text{MF}_5$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ) nach folgenden Gleichungen:



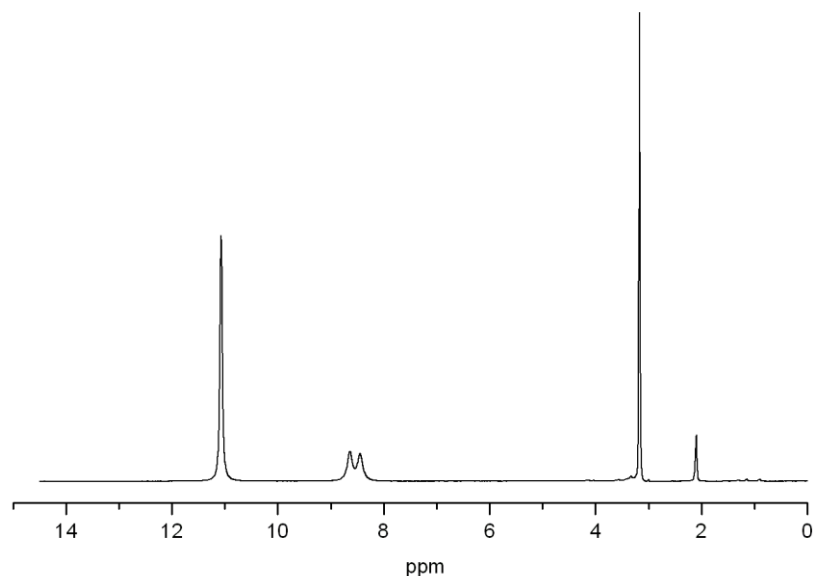
Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel im Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Dabei kristallisieren die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Salze aus, wobei das Hexafluoridoarsenat unterhalb von  $-15^\circ\text{C}$  und das Hexafluoridoantimonat unterhalb von  $-10^\circ\text{C}$  unzersetzt bleiben.

### 3.1.3 Charakterisierung

#### 2.1.3.1 Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie

Das  $^1\text{H}$ -NMR von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Die chemischen Verschiebungen werden der Methylgruppe (3.16 ppm), den beiden Protonen der Aminogruppe (8.50 ppm und 8.60 ppm) und dem aciden Proton am Sauerstoff (11.07 ppm) zugeordnet. Die beobachteten Signale liegen jeweils in dafür typischen Verschiebungsbereichen.<sup>[11-13]</sup> Das Verhältnis der Intensitäten von 3.00 : 2.00 : 4.07 ( $\text{CH}_3$  :  $\text{NH}_2$  :  $\text{OH}$ ) deutet ebenfalls auf eine Protonierung am Sauerstoff hin. Die Signale der  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  und  $^{75}\text{As}$ -Spektren sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst.





**Abbildung 1.1:**  $^1\text{H}$ -NMR von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (400 MHz,  $\text{SO}_2$ ,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt bei  $-56.77\text{ ppm}$  ein Signal des  $\text{AsF}_6^-$ -Anions. Zu erwähnen ist dabei, dass eine Aufspaltung des Signals durch Kopplung mit dem  $^{75}\text{As}$ -Kern bei einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{AsF}} = 1.3\text{ kHz}$  beobachtet wird. Die Ergebnisse sind im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Acetamid im supersauren System  $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ .<sup>[9,10]</sup>

Aus den NMR-Spektren ist ersichtlich, dass bei Acetamid unter den vorliegenden Reaktions- und Messbedingungen eine Protonierung am Sauerstoff stattfindet.

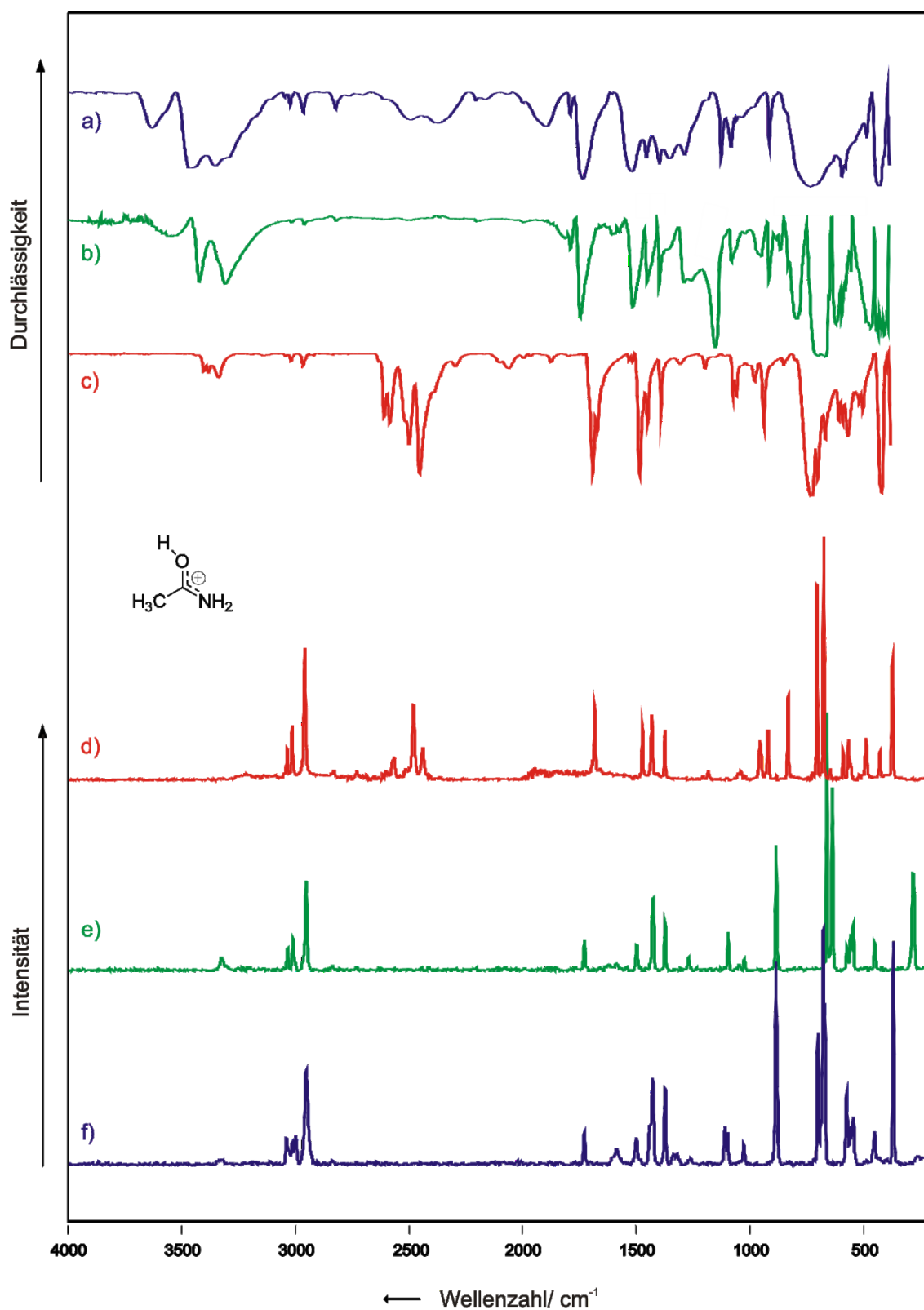
**Tabelle 1.1:** Übersicht der NMR-Verschiebungen  $\delta/\text{ppm}$  von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$

	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{14}\text{N}$	$^{19}\text{F}$	$^{75}\text{As}$
<b>CH<sub>3</sub></b>	3.16 (s, 3H)	21.48 (s)	-	-	-
<b>C(OH)</b>	11.07 (s, 1H)	185.53 (s)	-	-	-
<b>NH<sub>2</sub></b>	8.50 (s, 1H) 8.60 (s, 1H)	-	-245.69	-	-
<b>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup></b>	-	-	-	-56.77 (d, $^1J_{\text{AsF}} = 1.3\text{ kHz}$ )	0.00

### 3.1.3.2 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

In Abbildung 1.2 sind die IR- und Raman Spektren von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ ,  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  und  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  dargestellt. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich der Spektren untereinander, mit dem unprotonierten Edukt sowie durch den Vergleich mit charakteristischen Gruppenfrequenzen.<sup>[14]</sup> Für die Zuordnung wurden außerdem die Schwingungsfrequenzen von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$  und  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$  quantenchemisch berechnet, die in Abschnitt 3.1.3.3 diskutiert werden. In Tabelle 1.2 ist die Zuordnung der experimentellen Schwingungsfrequenzen zusammen mit den quantenchemisch berechneten Werten aufgeführt.

Die OH-Streckschwingung des Kations wird in den IR-Spektren von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  bei  $3625\text{ cm}^{-1}$  und von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  bei  $3601\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. In den jeweiligen Raman-Spektren tritt diese nicht auf. Im Bereich um  $3400\text{ cm}^{-1}$  sind zwei NH-Valenzschwingungen zu sehen. Die antisymmetrische  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingung wird nur in den IR-Spektren bei  $3460\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{AsF}_6^-$ ) bzw. bei  $3416\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SbF}_6^-$ ) beobachtet, wohingegen die symmetrische  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingung sowohl im Raman-, als auch im IR-Spektrum auftritt. Die Spektren von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  zeigen die symmetrische  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingung bei  $3342\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $3327\text{ cm}^{-1}$  (IR bzw. Ra) und die Spektren von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  zeigen diese bei  $3304\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $3325\text{ cm}^{-1}$  (IR bzw. Ra). Die Methylgruppe besitzt drei beobachtbare Valenzschwingungen. Zwei antisymmetrische  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingungen von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  sind in den IR-Spektren bei  $3037\text{ cm}^{-1}$  und  $3011\text{ cm}^{-1}$ , sowie in den Raman-Spektren bei  $3039\text{ cm}^{-1}$  und  $3013\text{ cm}^{-1}$ , zu erkennen.  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  zeigt analog beide antisymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingungen bei  $3033\text{ cm}^{-1}$  und  $3010\text{ cm}^{-1}$  (IR) sowie bei  $3034\text{ cm}^{-1}$  und  $3010\text{ cm}^{-1}$  (Ra). In Übereinstimmung mit der quantenchemischen Rechnung für die  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit besitzt die symmetrische  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingung, verglichen mit den antisymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingungen, eine niedrigere Schwingungsfrequenz sowie eine höhere Intensität. Man beobachtet eine symmetrische  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingung in den IR-Spektren bei  $2955\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{AsF}_6^-$ ) und bei  $2958\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SbF}_6^-$ ), sowie in den Raman-Spektren bei  $2954\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{AsF}_6^-$ ) und  $2953\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SbF}_6^-$ ).



**Abbildung 1.2:** Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (a) und (f);  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  (b) und (e);  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (c) und (d); (a), (b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

Die OH-/NH- und CH-Valenzschwingungen treten, in den für diese Gruppen charakteristischen Frequenzbereichen<sup>[12]</sup> auf und überlagern sich nicht. Die NH-Valenzschwingungen weisen intensive IR-Banden auf, wobei die symmetrische NH<sub>2</sub>-Valenzschwingung auch als Raman-Linie zu beobachten ist. Anders verhält es sich mit den CH<sub>3</sub>-Valenzschwingungen. Hier werden die Schwingungen als intensive Raman-Linien und als schwache IR-Banden detektiert.

Die quantenchemische Rechnung sagt bei 1746 cm<sup>-1</sup> die CN-Valenzschwingung des Kations voraus. Die Rechnung überschätzt dabei die experimentellen IR-Banden bei 1711 cm<sup>-1</sup> (AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>) und bei 1723 cm<sup>-1</sup> (SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>) um nur etwa 25 cm<sup>-1</sup>. In Übereinstimmung mit der Rechnung ist die Intensität der zugehörigen Raman-Linien bei 1730 cm<sup>-1</sup> (AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>) und 1729 cm<sup>-1</sup> (SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>) geringer. Die CO-Valenzschwingung des Kations zeigt das gleiche Verhalten. Die berechnete Frequenz von 1523 cm<sup>-1</sup> ist auch etwa 25 cm<sup>-1</sup> höher als sie in den gemessenen Spektren auftritt. [H<sub>3</sub>CC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> zeigt die intensive IR-Bande der CO-Valenzschwingung bei 1494 cm<sup>-1</sup> sowie eine Raman-Linie bei 1501 cm<sup>-1</sup>. Die Schwingungsspektren von [H<sub>3</sub>CC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> zeigen die CO-Valenzschwingung bei 1491 cm<sup>-1</sup> (IR) und 1500 cm<sup>-1</sup> (Ra). Die CN- und die CO-Valenzschwingung weichen von der charakteristischen Gruppenfrequenz einer isolierten CN-Doppelbindung (1650 cm<sup>-1</sup>) bzw. CO-Doppelbindung (1750 cm<sup>-1</sup>) ab. Die Abweichung wird durch den Einfluss mesomerer Effekte der beiden benachbarten CO und CN-Gruppe erklärbar, ist jedoch nicht so ausgeprägt wie es die Rechnung der Gasphasenstruktur angibt.

Die CC-Valenzschwingung tritt als Bande im IR-Spektrum von [H<sub>3</sub>CC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [H<sub>3</sub>CC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> bei 883 cm<sup>-1</sup> auf. Zugehörige Raman-Linien finden sich bei 887 cm<sup>-1</sup> (AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>) und bei 886 cm<sup>-1</sup> (SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Der berechnete Wert für die CC-Valenzschwingung liegt bei 892 cm<sup>-1</sup> und stimmt gut mit den experimentellen Frequenzen überein. Die übrigen Deformationsschwingungen des Kations wurden durch Vergleich mit der quantenchemischen Rechnung zugeordnet.

Für die Anionen AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> und SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> erwartet man *O<sub>h</sub>*-Symmetrie. Ein Anion sollte fünf beobachtbare Schwingungen aufweisen, wovon drei Raman-aktiv und zwei IR-aktiv sind. Außerdem gilt das Alternativverbot. In den Spektren von [H<sub>3</sub>CC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> treten zwei Raman-aktive Schwingungen bei 697 cm<sup>-1</sup> und bei 392 cm<sup>-1</sup>, sowie fünf IR-aktive Schwingungen bei 702 cm<sup>-1</sup>, 678 cm<sup>-1</sup>, 672 cm<sup>-1</sup>, 577 cm<sup>-1</sup> und 370 cm<sup>-1</sup> auf. In den Spektren von [H<sub>3</sub>CC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> werden ebenfalls zwei Raman-aktive Schwingungen bei

666  $\text{cm}^{-1}$  und bei 561  $\text{cm}^{-1}$  sowie fünf IR-aktive Schwingungen bei 663  $\text{cm}^{-1}$ , 638  $\text{cm}^{-1}$ , 575  $\text{cm}^{-1}$ , 558  $\text{cm}^{-1}$  und 284  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Daraus lässt sich ableiten, dass die Symmetrie der Anionen  $\text{AsF}_6^-$  und  $\text{SbF}_6^-$  erniedrigt ist.

Die Zuordnung der Kationenschwingungen wird zusätzlich durch die Schwingungsspektren von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  gestützt. Wie erwartet wird eine OD-Valenzschwingung bei 2598  $\text{cm}^{-1}$  (IR) deutlich rotverschoben zu den OH-Valenzschwingungen beobachtet. Jedoch treten die ND-Valenzschwingungen im gleichen Bereich auf. Zudem liegen mehrere unterschiedliche H/D-Isotopomere<sup>[15]</sup> vor, so dass eine Abgrenzung von OD- und NH-Valenzschwingungen nicht eindeutig möglich ist. In Tabelle 1.2 beziehen sich die in Klammern mit Stern (\*) angegebenen Schwingungsfrequenzen auf Isotopomere mit unvollständigem Isotopenaustausch. Die Valenzschwingungen der Methylgruppe sowie die anderen Valenzschwingungen  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{CO})$  und  $\nu(\text{CC})$  des deutetierten Kations sind kaum beeinflusst. Die Deformationsschwingungen wurden durch Vergleich mit der Rechnung zugeordnet.

**Tabelle 1.2:** Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>] und Intensitäten für [H<sub>3</sub>CC(OA)NA<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (A= H,D) und [H<sub>3</sub>CC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

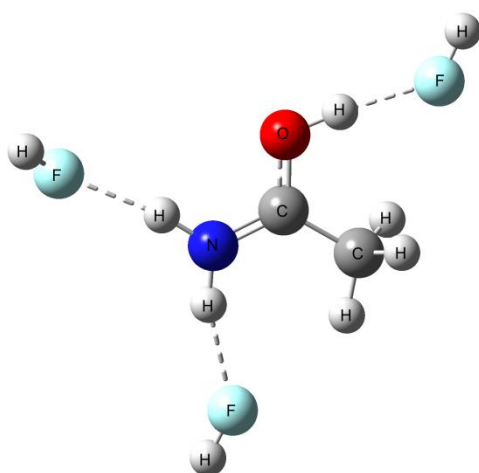
[H <sub>3</sub> CC(OH)NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>3</sub> CC(OD)ND <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>3</sub> CC(OH)NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [SbF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>3</sub> CC(OH)NH <sub>2</sub> (3HF)] <sup>+</sup>		[H <sub>3</sub> CC(OD)ND <sub>2</sub> (3HF)] <sup>+</sup>		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc	(IR/Raman)	calc	(IR/Raman)	
3625 m		2598 w (3396 w)*		3601 vw		3502	(926/100)	2555	(424/53)	v(OA)
3460 s		2573 m (3377 w)*	2565 (9)	3416 m		3523	(426/77)	2614	(255/31)	v <sub>as</sub> (NA <sub>2</sub> )
3342 s,sh	3327 (3)	2487 m (3332 w)*	2480 (31)	3304 s	3325 (5)	3390	(715/128)	2458	(448/51)	v <sub>s</sub> (NA <sub>2</sub> )
3037 w	3039 (8)		3035 (11)	3033 w	3034 (8)	3129	(3/38)	3129	(4/39)	v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )
3011 w	3013 (5), 2999 (12)	3010 w	3013 (21)	3010 w	3010 (12)	3075	(2/46)	3074	(2/46)	v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )
2955 m	2954 (39)	2957 w	2958 (54)	2952 m	2953 (35)	3008	(8/147)	3008	(8/151)	v <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )
2810 m				2812 m						δ(CH <sub>3</sub> ) + v(CN)
2690 vw										δ(CH <sub>3</sub> ) + δ(NH <sub>2</sub> )
				2604 vw						δ(COH) + δ(NH <sub>2</sub> )
		(2440 s)*	(2438 (11))*							v(NHD) <sup>[11]</sup>
2352 m										δ(CH <sub>3</sub> ) + δ(NH <sub>2</sub> )
2188 w				2187 w						2x δ(CH <sub>3</sub> )
		1978 w		1979 w						v(CC) + δ(CH <sub>3</sub> )
1875 m										v(CC) + δ(CH <sub>3</sub> )
1767 m		1651 w		1768 m						2x v(CC)
1711 vs	1730 (14)	1673 w	1681 (30)	1723 s	1729 (12)	1746	(300/3)	1694	(255/8)	v(CN) + δ(NA <sub>2</sub> )
	1587 (7)	1285 w (1513 vw)*		1588 m	1591 (3)	1600	(13/3)	1196	(7/1)	δ(NA <sub>2</sub> )
1494 vs	1501 (12)	1464 s (1497 w)*	1471 (21)	1491 s	1500 (10)	1523	(206/5)	1495	(167/6)	v(CO) + δ(NA <sub>2</sub> )
1428 m	1429 (37)	1430 w	1429 (27)	1425 m	1427 (28)	1438	(12/4)	1437	(12/3)	δ(CH <sub>3</sub> )
						1431	(7/6)	1432	(20/6)	δ(CH <sub>3</sub> )
1371 m	1374 (32)	1370 m	1372 (19)	1371 m	1374 (18)	1373	(42/5)	1372	(33/5)	δ(CH <sub>3</sub> )
1325 w	1322 (5)			1331 w		1302	(121/6)	972	(25/6)	δ(COA)
1260 m	1261 (3)	541 m		1270 m	1270 (5)	1122	(19/3)	669	(28/0.4)	δ(NA <sub>2</sub> )
1096 s, br	1098 (8)	1051 w	1038 (4)	1095 s,br	1097 (15)	1052	(7/0.2)	1047	(9/0.2)	δ(CH <sub>3</sub> )
1029 vw	1028 (9)			1026 w	1027 (5)	1020	(1/1)	1037	(32/1)	δ(CH <sub>3</sub> )
		957 w	954 (15)							δ(NHD)
		(914 m)*	(918 (21))*							δ(NHD) <sup>[11]</sup>

$[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$		$[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$		$[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$		$[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$	$[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$	Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc (IR/Raman)	calc (IR/Raman)	
883 m	887 (85)	827 w	830 (35)	883 m	886 (49)	892 (10/11)	831 (7/7)	$\nu(\text{CC})$
						847 (18/0.2)	535 (6/0)	$\delta(\text{COA})$
				766 s		794 (207/0.2)	578 (82/0.1)	$\delta(\text{NA}_2)$
		641 w	644 (5)	642 w	675 (2)	711 (8/0.1)	925 (30/4)	$\delta(\text{CNA})$
560 m	560 (6)	581 w	588 (11)			565 (0.5/0.4)	513 (8/0.1)	$\delta(\text{CCH})$
		565 w	564 (17)					$\delta(\text{NCO})$
544 s	546 (15)	490 w	486 (17)	544 w	547 (18)	554 (10/2)	497 (10/1)	$\delta(\text{NCO})$
449 m	453 (14)		426 (11)	449 w	452 (11)	451 (1/2)	424 (1/1)	$\delta(\text{NCC})$
						153 (24/0.1)	152 (25/0.1)	$\delta(\text{CH}_3)$
697 vs	702 (47)	705 vs	703 (80)	666 vs	663 (100)	}		$[\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb)
	678 (100)	675 w			638 (68)			
	672 (6)		673 (100)		575 (7)			
392 vs	577 (30)			561 m	558 (7)			
		391 vs			284 (37)			
	370 (94)		371 (49)					

Berechnungen für  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$  und  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$  mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor  $F = 0.98$ , IR-Intensität in  $[\text{km/mol}]$  und Raman-Aktivität in  $[\text{\AA}^4/\mu]$  bzw.  $[\%]$  bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (\*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

### 3.1.3.3 Theoretische Berechnungen

Die Strukturoptimierung des freien  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ -Kations wurde mit der DFT-Methode PBE1PBE und dem Basissatz 6-311G(3df,3pd) durchgeführt.<sup>[18-20]</sup> Zudem wurden Schwingungsfrequenzen und IR- bzw. Raman-Aktivitäten in harmonischer Näherung berechnet. Ein Vergleich von theoretischen mit experimentellen Frequenzen für die OH- und NH-Valenzschwingungen zeigt deutliche Abweichungen. Die Rechnung überschätzt die experimentellen Frequenzen um mehr als  $200\text{ cm}^{-1}$ . Einen Vergleich von ausgewählten theoretischen und experimentellen Schwingungen zeigt Tabelle 1.3. Die Rotverschiebung ist durch Wechselwirkungen im Festkörper zu erklären. Die in folgenden Abschnitt 3.1.3.4 diskutierten Daten der Einkristallröntgenstruktur belegen, dass sowohl die OH-, als auch die NH-Bindungen durch Wasserstoffbrücken zu den Anionen ausbilden. In der theoretischen Rechnung wurde diese Wechselwirkung durch das Anfügen von drei HF-Molekülen simuliert. Abbildung 1.3 zeigt die Struktur der  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit.



**Abbildung 1.3:** Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$  unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G(3df,3dp).

Die Berechnung von Schwingungsfrequenzen der resultierenden  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ - bzw.  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit liefert eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Frequenzen, auch wenn es sich dabei um ein sehr einfaches Modell für intermolekulare Wechselwirkungen handelt. Die Methode, an ein Kation HF-Moleküle anzufügen, wurde bereits in zahlreichen Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe Kornath gezeigt.<sup>[21-25]</sup>

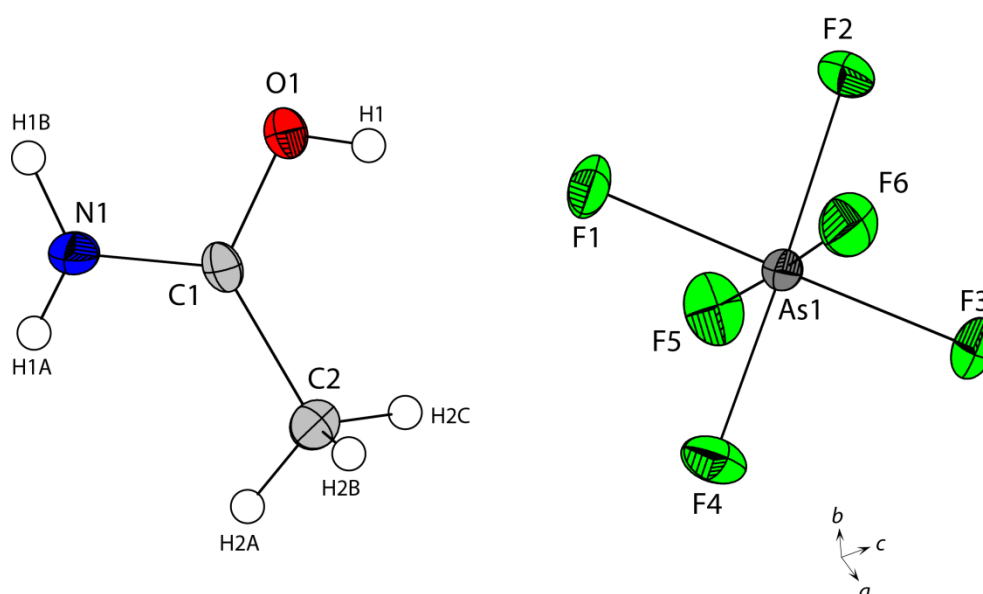


**Tabelle 1.3:** Vergleich von ausgewählten theoretischen und experimentellen (IR) Valenzschwingungsfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ].

$[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$	$[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$	$[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$	$[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$	Zuordnung
exp	exp	calc	calc	
3625 m	3601 vw	3573	3810	$\nu(\text{OH})$
3460 s	3416 m	3594	3696	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
3342 s,sh	3304 s	3459	3565	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
3037 w	3033 w	3193	3183	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3011 w	3010 w	3138	3128	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2955 m	2952 m	3069	3060	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$

### 3.1.3.4 Einkristallröntgenstruktur

Protoniertes Acetamid wurde als  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert. Das Salz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ein Ausschnitt der Struktur ist in Abbildung 1.4 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.4 zusammengefasst.



**Abbildung 1.4:**  $[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 1.4:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in der Kristallstruktur von  $[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$

Bindungslängen [Å]			
C1-N1	1.285(4)	C1-O1	1.292(3)
C1-C2	1.470(4)	O1-H1	0.73(3)
Winkel [°]			
N1-C1-C2	122.1(3)	O1-C1-C2	122.2(2)
O1-C1-N1	115.7(2)	C1-O1-H1	113(2)

Die Bindungsabstände im Kation liegen mit  $d(\text{CO}) = 1.292(3)\text{\AA}$ ,  $d(\text{CC}) = 1.470(4)\text{\AA}$  und  $d(\text{CN}) = 1.285(4)\text{\AA}$  im normalen Bereich und besitzen alle eine Länge zwischen formalen Einfach- und Doppelbindungen.<sup>[17]</sup> Die quantenchemisch berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel der Gasphasenstruktur stimmen gut mit den Werten der Einkristallröntgenstruktur überein.

In Tabelle 1.5 werden die Geometrieparameter von  $[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnung, sowie mit den Einkristallröntgenstrukturdaten von Acetamid Hemihydrochlorid und den Neutronenbeugungsdaten von Acetamid aus der Literatur zusammengestellt.

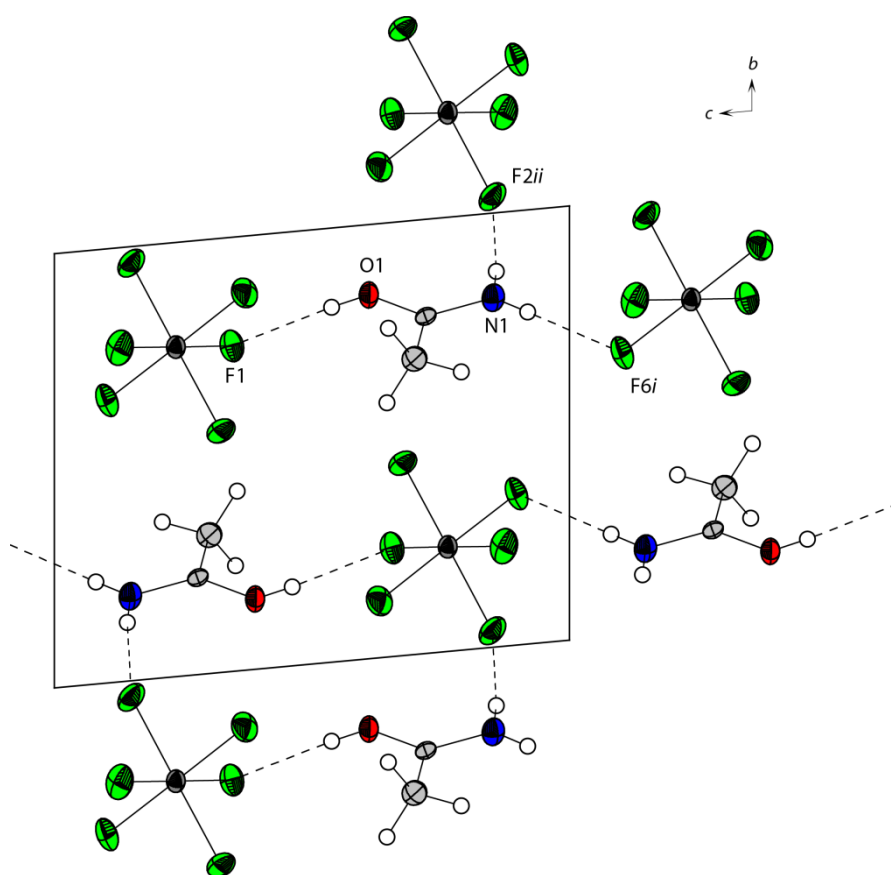
**Tabelle 1.5:** Vergleich der Geometrieparameter: Abstände (d) /  $\text{\AA}$  und Winkel ( $\alpha$ ) /  $^\circ$

	$[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ exp	$[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ PBE1PBE 6-311G(3df,3dp)	$[\text{CH}_3\text{CONH}_2]_2\cdot\text{HCl}$ exp <sup>[6]</sup>	$\text{CH}_3\text{CONH}_2$ exp <sup>[16]</sup>
d(O-H)	0.73(3)	0.9765	1.2251(7)	/
d(N-H)	0.77(3) / 0.85(3)	1.0184 / 1.0126	0.895(13) / 0.894(13)	keine Angabe
d(C-H)	0.9145	1.0864 / 1.0921 / 1.0921	0.966(16) / 0.921(16) / 0.903(20)	keine Angabe
d(C-O)	1.292(3)	1.2924	1.2626(16)	1.247(1)
d(C-N)	1.285(4)	1.2933	1.3084(13)	1.335(1)
d(C-C)	1.470(4)	1.4795	1.4845(15)	1.509(1)
$\alpha(\text{C-O-H})$	113(2)	112.5077	116.0(1)	/
$\alpha(\text{C-N-H})$	117.8(17) / 116(2)	120.95 / 119.90	keine Angabe	119.4(2)
$\alpha(\text{H-N-H})$	126(3)	119.13	keine Angabe	120.1(2)
$\alpha(\text{O-C-C})$	122.2(2)	121.07	121.2(1)	120.96(10)
$\alpha(\text{O-C-N})$	115.7(2)	116.78	119.7(1)	119.84(10)
$\alpha(\text{N-C-C})$	122.1(3)	122.14	119.1(1)	119.19(9)

Vergleicht man die Bindungsabstände  $d(\text{CO})$ , so fällt auf, dass der längste Abstand mit  $1.292(3)\text{\AA}$  im einfachprotonierten Acetamid auftritt, der Abstand im Acetamid Hemihydrochlorid mit  $1.2626(16)\text{\AA}$  etwas geringer ist und im nicht protonierten Edukt mit  $1.247(1)\text{\AA}$  den kleinsten Wert annimmt. Alle Abstände liegen im Bereich zwischen  $1.43\text{\AA}$  einer formalen Einfachbindung und  $1.19\text{\AA}$  für eine Doppelbindung.<sup>[17]</sup> Umgekehrt verhält es sich mit den Bindungsabständen  $d(\text{CN})$  und  $d(\text{CC})$ . Mit  $d(\text{CN}) = 1.285(4)\text{\AA}$  und  $d(\text{CC}) = 1.470(4)\text{\AA}$  findet man die kürzesten Abstände im einfach-protonierten Acetamid und die längsten im nicht

protonierten Edukt mit  $d(\text{CN}) = 1.335(1)\text{\AA}$  und  $d(\text{CC}) = 1.509(1)\text{\AA}$ . Die Abstände im Acetamid Hemihydrochlorid liegen wiederum dazwischen.

Das Wasserstoffatom H1 (am Sauerstoff O1) sowie die beiden Wasserstoffatome H1A und H1B (am Stickstoff N1) bilden Wasserrstoffbrücken zu den Fluoratomen des  $\text{AsF}_6^-$ -Anions. Daraus resultiert vermutlich die Orientierung der OH-Gruppe *trans* zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Dies ist gut in einem größeren Ausschnitt aus der Kristallpackung ersichtlich, welcher in Abbildung 1.5 dargestellt ist. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind in Abbildung 1.5 als gestrichelte Linien dargestellt.



**Abbildung 1.5:** Blick entlang der a-Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von  $[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ ; Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet. [Symmetrietransformationen:  $i = x, y, -1+z$ ;  $ii = 1-x, 2-y, 1-z$ ]

Die Struktur kann als Ketten [ $C_2^2(8)$ ] entlang der  $c$ -Achse über die Wasserstoffbrücken O1-H1...F1 und N1-H1A...F6 beschrieben werden. Die Ketten sind gegenläufig orientiert und über die Wasserstoffbrücken N1-H1B...F2 verbunden.

Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel sind in Tabelle 1.6 zu finden. Dabei handelt es sich um mäßig starke Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[26,27]</sup> Die Daten der Kristallstrukturbestimmung sind aus Tabelle 1.7 zu entnehmen.

**Tabelle 1.6:** Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von  $[H_3C(COH)NH_2]^+ [AsF_6]^-$  [Symmetrietransformationen:  $i = x, y, -1+z$ ;  $ii = 1-x, 2-y, 1-z$ ]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D-H...A)	<(D-H...A)
O1-H1...F1	0.72	1.97(3)	2.696(2)	177(3)
N1-H1A...F6 <i>i</i>	0.77	2.14(3)	2.916(3)	179(3)
N1-H1B...F2 <i>ii</i>	0.85	2.06(3)	2.908(3)	172(2)

### 3.1.4 Fazit

Die Umsetzung von Acetamid in den konjugierten Brønsted-Lewis-Säuren HF/SbF<sub>5</sub> und AF/AsF<sub>5</sub> (A = H; D) führt zu den Salzen [H<sub>3</sub>CC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [H<sub>3</sub>CC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [H<sub>3</sub>CC(OD)ND<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Alle drei Salze sind sehr hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb von -10 °C (SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>) bzw. -15 °C (AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>) beständig. In allen supersauren Systemen lag ausschließlich eine Einfachprotonierung am Sauerstoff vor. Hinweise auf das Vorliegen eines Dikations in diesen hochaciden Medien wurden dabei nicht erhalten. Die Salze wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Von [H<sub>3</sub>CC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> wurden zusätzlich NMR-Spektren aufgenommen. Außerdem gelang eine Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung. Zum Vergleich wurden die Geometrie sowie die Schwingungsfrequenzen für das freie Kation [H<sub>3</sub>C(COH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> quantenchemisch berechnet. Es stellte sich heraus, dass die Rechnung die gemessenen Schwingungsfrequenzen der OH- und NH-Valenzschwingungen erheblich überschätzt. Der Grund dafür sind im Festkörper vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Anionen und Kationen. Als einfaches Rechenmodell wurden anstelle der Anionen drei HF-Moleküle angefügt und für eine [H<sub>3</sub>C(COH)NH<sub>2</sub>(3HF)]<sup>+</sup>-Einheit die Geometrie sowie die Schwingungsfrequenzen nochmals berechnet. Trotz der Einfachheit des Modells liefern die Rechnungen eine sehr gute Übereinstimmung berechneter und gemessener Schwingungsfrequenzen.

Vergleicht man die Bindungsabstände von einfachprotonierten Acetamid, Acetamid Hemihydrochlorid und dem nicht protonierten Edukt, liegt im einfach-protonierten Acetamid der längste d(CO)-Abstand die kürzesten Bindungsabstände d(CN) = 1.285(4)Å und d(CC) = 1.470(4)Å vor. Das nicht protonierte Edukt besitzt hingegen den kürzesten d(CO)-Abstand mit 1.247(1)Å und die längsten Bindungsabstände d(CN) = 1.335(1)Å und d(CC) = 1.509(1)Å. Die d(CO)-, d(CN)-, und d(CC)-Bindungsabstände von Acetamid Hemihydrochlorid liegen zwischen nicht protoniertem und einfach-protoniertem Acetamid.

### 3.1.5 Experimenteller Teil

#### Synthese von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid ( $\text{SbF}_5$ ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff ( $\text{HF}$ ; ca. 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  die Supersäure. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Acetamid ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ ; 59 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  beständig sind.

#### Synthese von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OA})\text{NA}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ ( $\text{A} = \text{H}, \text{D}$ )

In den FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid ( $\text{AsF}_5$ ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid ( $\text{AF}$ ,  $\text{A} = \text{H}, \text{D}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  die Supersäure. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Acetamid ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ , 59 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  beständig sind.

**Tabelle 1.7:** Strukturdaten von  $[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ 

$[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$	
Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_6\text{AsF}_6\text{NO}$
Molare Masse [g/mol]	249.00
Abmessungen [mm]	0.35 x 0.35 x 0.2
Kristallsystem	$P\bar{1}$
Raumgruppe	triklin
$a$ [Å]	5.3364(5)
$b$ [Å]	7.8015(10)
$c$ [Å]	8.9612(7)
$\alpha$ [°]	94.343(8)
$\beta$ [°]	92.541(7)
$\gamma$ [°]	106.131(9)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	356.52(6)
$Z$	2
$d_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.319
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	4.829
$F(000)$ , e	240
$T$ [K]	123(2)
Indizierungsbereiche $h, k, l$	$-6 \leq h \leq +6$ $-9 \leq k \leq +9$ $-11 \leq l \leq +11$
gesammelte Reflexe	2421
unabhängige Reflexe	1384
$R_{\text{int}}$	0.0213
Parameter	114
$R(F)/wR(F^2)$ <sup>a</sup> (alle Daten)	0.0265/0.0476
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0223/0.0
GoF ( $F^2$ ) <sup>c</sup>	0.954
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å <sup>3</sup> ]	0.319/-0.393
Gerät	Oxford XCalibur

<sup>a)</sup>  $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$ ; <sup>b)</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  und  $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$  <sup>c)</sup>  $\text{GoF} = \{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$  ( $n$  = Anzahl der Reflexe;  $p$  = Gesamtzahl der Parameter)

### 3.1.6 Literatur



- [1] Muir K. W., Speakman J. C., *J. Chem Research* **1979**, E66, 3401–3409.
- [2] Spinner E., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 2, 395–400.
- [3] Nurakhmetov N. N., Omarova R. A., Ospanov Kh. K., *Koord. Khim.* **2002**, 28, 290–297.
- [4] Groth P., *Acta Chem. Scand.* **1977**, B31, 607–610.
- [5] Wiemann J., Gillier-Pandraud M., Thoai N. et. al., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 6, 2147–2152.
- [6] Speakman J. C., Lehmann M. S., Allibon J. R. et. al., *Acta Cryst.* **1981**, B37, 2098–2100.
- [7] Liu L.-K., Luo F.-T., Hsieh L.-C., *Acta Cryst.* **1994**, C50, 1333–1335.
- [8] Gubin A.I., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T. et. al., *Cryst. Struct. Comm.* **1980**, 9, 745–748.
- [9] Liler M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 7, 816–820.
- [10] Liler M., *J. Chem. Soc. D* **1971**, 2, 115–116.
- [11] Atkins W. P., de Paula J., *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [12] Hesse M., Meier H., Zeeh B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Überarbeitete Auflage, Thieme **2002**, Stuttgart – New York.
- [13] Toyozo U., Katsunosuke M., Yutaka S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, 42, 897–904.
- [14] Weidlein J., Müller U., Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, 2.Auflage **1988**, Stuttgart – New York.
- [15] Chun Y., Yavari I., Roberts J. D., *Magn. Reson. Chem.* **1982**, 18, 74–76.
- [16] Jeffrey G. A., Ruble J. R., *Acta Cryst.* **1980**, B36, 2292–2299.
- [17] Holleman A. F., Wiberg E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter **2007**, Berlin – New York.
- [18] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [19] McLean A. D., Chandler G. S., *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639.
- [20] Krishnan R, Binkley J. S., Seeger R, Pople J. A., *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- [21] Hopfinger M., PhD thesis, Ludwig-Maximilian University **2012**.
- [22] Soltner T., Götz N. R., Kornath A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 20, 3076–3081.
- [23] Seelbinder R., Goetz N. R., Weber J., Minkwitz R., Kornath A. J., *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1026–1032.
- [24] Axhausen J., Ritter C. Kornath A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 65–72.
- [25] Axhausen J., Rühl G., Kornath A., *Z. Naturforsch.* **2012**, 67b, 1–6.

- [26] Steiner T., *Angew. Chem.* **2002**, *144*, 50–80.
- [27] Szatyłowicz H., *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 897–914.

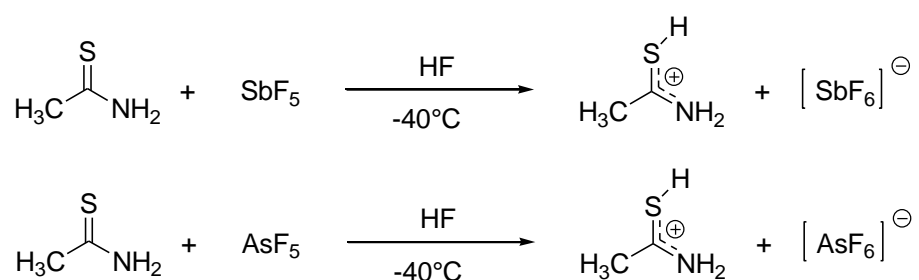
## 3.2 Protoniertes Thioacetamid $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ )

### 3.2.1 Einleitung

Thioacetamid ist ein bekanntes Fällungsreagenz im klassischen Kationentrennungsgang und wird ebenfalls in der gravimetrischen Kupferbestimmung verwendet. In beiden Prozessen hydrolysiert eine wässrige heiße Lösung von Thioacetamid zu Ammoniumacetat und Schwefelwasserstoff, welcher das eigentliche Fällungsreagenz darstellt.<sup>[1, 2]</sup> Aufgrund seiner Toxizität findet Thioacetamid Anwendung in der medizinischen Erforschung von Fibrose von Organen, im Besonderen Leberfibrose und Zirrhose.<sup>[3, 4, 5]</sup> Trotz der engen strukturellen Verwandtschaft zum Acetamid wurde das Verhalten von Thioacetamid in Supersäuren bislang nur NMR-spektroskopisch untersucht.<sup>[6, 7]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb eine umfassendere Charakterisierung der Reaktionsprodukte von Thioacetamid in den Supersäuren  $\text{HF}/\text{MF}_5$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ) durchgeführt.

### 3.2.2 Darstellung

Die Salze  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  entstehen quantitativ bei der Reaktion von Thioacetamid in den supersauren Systemen  $\text{HF}/\text{MF}_5$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ) nach folgenden Gleichungen:

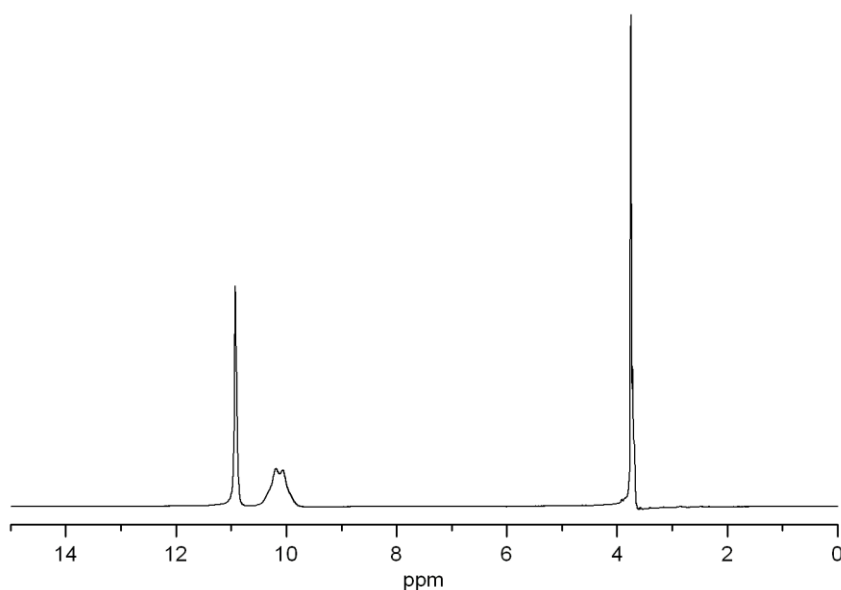


Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel im Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Dabei kristallisieren die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Salze aus. Beide Salze sind unterhalb von  $-20^\circ\text{C}$  beständig.

### 3.2.3 Charakterisierung

#### 3.2.3.1 Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Analog zu Acetamid wurden die chemischen Verschiebungen der Methylgruppe (3.72 ppm) und der Aminogruppe (10.13 ppm und 10.93 ppm) zugeordnet. Das acide Proton am Schwefel tritt bei 10.93 ppm auf. Das Verhältnis der Intensitäten von 3 : 2 : 2.06 ( $\text{CH}_3$  :  $\text{NH}_2$  :  $\text{SH}$ ) belegt eine Protonierung am Schwefel. Die Ergebnisse sind im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Thioacetamid im supersauren System  $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ , jedoch wird bei einer Messtemperatur von  $-50^\circ\text{C}$  das acide Proton am Schwefel deutlich hochfeldverschoben bei 5.69 ppm beobachtet.<sup>[6]</sup>



**Abbildung 2.1:**  $^1\text{H}$ -NMR von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (400 MHz,  $\text{SO}_2$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ).

Die Signale  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{14}\text{N}$ - und  $^{75}\text{As}$ -Spektren sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum werden die Fluoratome des  $\text{AsF}_6^-$ -Anions bei einer chemischen Verschiebung von  $-56.13$  ppm beobachtet. Weder im  $^{19}\text{F}$ - noch im  $^{75}\text{As}$ -NMR-Spektrum wird eine Aufspaltung des  $\text{AsF}_6^-$ -Signals beobachtet.

**Tabelle 2.1:** Übersicht der NMR-Verschiebungen  $\delta/ppm$  von  $[H_3CC(SH)NH_2]^+ [AsF_6]^-$ 

	$^1H$	$^{13}C$	$^{14}N$	$^{19}F$	$^{75}As$
<b>CH<sub>3</sub></b>	3.72 (s, 3H)	29.35 (s)	-	-	-
<b>C(SH)</b>	10.93 (s, 1H)	200.73 (s)	-	-	-
<b>NH<sub>2</sub></b>	10.13 (s, 1H) 10.93 (s, 1H)	-	-213.20	-	-
<b>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup></b>	-	-	-	-56.13	0.00

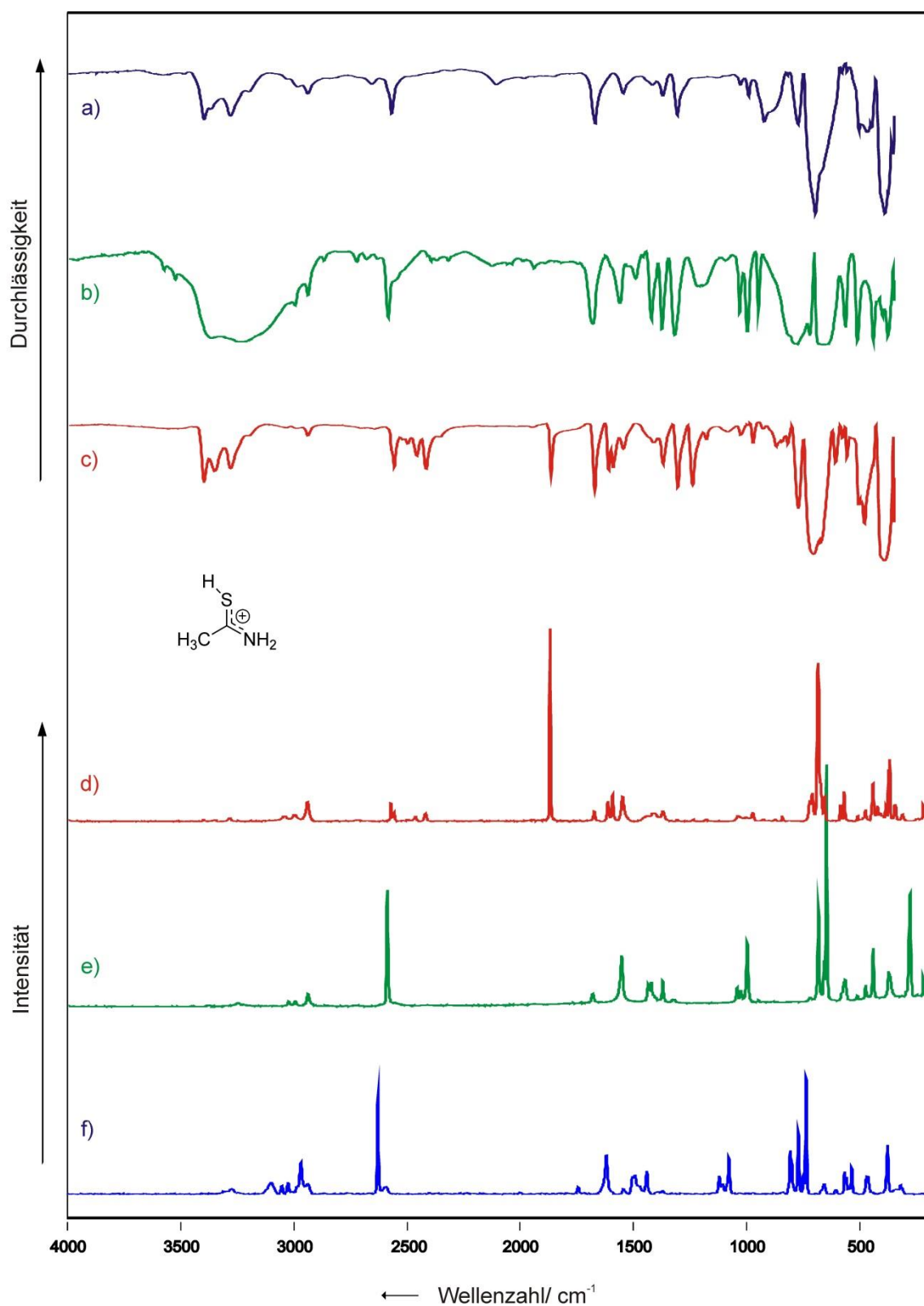
### 3.2.3.2 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

Die Salze  $[H_3CC(SH)NH_2]^+ [AsF_6]^-$ ,  $[H_3CC(SH)NH_2]^+ [SbF_6]^-$  und  $[H_3CC(SD)ND_2]^+ [AsF_6]^-$  wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Abbildung 2.2. zeigt die IR- und Raman-Spektren. Die Zuordnung wurde durch Vergleich der Spektren untereinander, mit dem Edukt Thioacetamid sowie mit den quantenchemisch berechneten Schwingungen getroffen. Die Ergebnisse von quantenchemischen Berechnungen der  $[H_3CC(SH)NH_2(2HF)]^+$ -Einheit werden in Abschnitt 3.2.3.3 diskutiert, werden jedoch bereits an dieser Stelle für die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen zur Hilfe genommen. In Tabelle 2.2 werden die beobachteten Schwingungsfrequenzen zusammen mit den Werten der quantenchemisch berechneten  $[H_3CC(SH)NH_2(2HF)]^+$ - und  $[H_3CC(SD)ND_2(2HF)]^+$ -Einheit zugeordnet.

Die NH<sub>2</sub>-Gruppe zeigt eine symmetrische und eine asymmetrische NH<sub>2</sub>-Valenzschwingung. Beide Schwingungen werden nur in den IR-Spektren und nicht in den Raman-Spektren beobachtet. Die breite Bande der antisymmetrischen NH<sub>2</sub>-Valenzschwingung tritt bei 3404 cm<sup>-1</sup> (AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>) bzw. bei 3367 cm<sup>-1</sup> (SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>) auf. Die Banden der symmetrischen NH<sub>2</sub>-Valenzschwingung befinden sich bei 3386 cm<sup>-1</sup> (AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>) bzw. bei 3257 cm<sup>-1</sup> (SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>). In den Raman-Spektren beobachtet man zwei antisymmetrische, sowie eine symmetrische Valenzschwingung der Methylgruppe. Die beiden Linien der antisymmetrischen Valenzschwingung liegen im Raman-Spektrum von  $[H_3CC(SH)NH_2]^+ [AsF_6]^-$  bei 3028 cm<sup>-1</sup> bzw. bei 3000 cm<sup>-1</sup> und von  $[H_3CC(SH)NH_2]^+ [SbF_6]^-$  bei 3078 cm<sup>-1</sup> bzw. bei 3001 cm<sup>-1</sup>. Die symmetrische CH<sub>3</sub>-Valenzschwingung tritt bei 2943 cm<sup>-1</sup> (AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>) bzw. bei 2945 cm<sup>-1</sup> (SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>) auf und ist intensiver als die Linien der antisymmetrischen CH<sub>3</sub>-Valenzschwingungen. Ein deutlicher Beleg dafür, dass die Protonierung am Schwefelatom stattfindet, ist das Auftreten der SH-Valenzschwingung sowohl in den Raman-, als auch in den IR-Spektren. Die Raman-

Linien bei  $2592\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{AsF}_6^-$ ) bzw.  $2593\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SbF}_6^-$ ), sowie die IR-Bande bei  $2572\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{AsF}_6^-$ ) bzw.  $2587\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SbF}_6^-$ ), werden der SH-Valenzschwingung zugeordnet. Die Schwingung befindet sich im charakteristischen Bereich für SH-Valenzschwingungen<sup>[8]</sup> und tritt, wie erwartet, in den Spektren des unprotonierten Edukts Thioacetamid nicht auf. Die theoretische Berechnung ergibt für die  $\nu(\text{SH})$ -Schwingungsfrequenz den Wert  $2632\text{ cm}^{-1}$  und überschätzt die experimentellen Werte nur geringfügig. Die CN-Valenzschwingung wird bei  $1567\text{ cm}^{-1}$  vorhergesagt. Sie tritt in den Spektren von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  bei  $1548\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1555\text{ cm}^{-1}$  (Ra) auf. In den Spektren von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  wird die  $\nu(\text{CN})$ -Schwingung bei  $1548\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1555\text{ cm}^{-1}$  (Ra) beobachtet. Das stimmt sehr gut mit der quantenchemischen Berechnung überein und liegt im erwarteten Bereich zwischen den Schwingungsfrequenzen einer CN-Einfach- und CN-Doppelbindung.<sup>[8]</sup> Die Zuordnung der Deformationschwingungen erfolgte durch Vergleich mit der theoretischen Berechnung. Die Banden bei  $697\text{ cm}^{-1}$  und  $505\text{ cm}^{-1}$  sowie die Linien bei  $648\text{ cm}^{-1}$  und  $566\text{ cm}^{-1}$ , werden dem  $\text{AsF}_6^-$ -Anion des Salzes  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  zugeordnet.  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  zeigt Schwingungen des Hexafluoridoantimonats bei  $686\text{ cm}^{-1}$ ,  $570\text{ cm}^{-1}$  und  $374\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum und bei  $665\text{ cm}^{-1}$ ,  $508\text{ cm}^{-1}$  und  $407\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum.

Die Schwingungsspektren der deuterierten Verbindung  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  unterstützen die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse der Salze  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ . Analog zu Abschnitt 3.1.3.2 (Schwingungsspektroskopie Acetamid) liegt auch bei deuteriertem Thioacetamid ein Gemisch unterschiedlicher H/D-Isotopomere vor. Unvollständig deuterierte Isotopomere sind in Tabelle 2.2 in Klammern mit Stern (\*) gekennzeichnet. Zusätzliche Information liefert die SD-Valenzschwingung bei  $1868\text{ cm}^{-1}$  (IR) und bei  $1871\text{ cm}^{-1}$  (Ra). Die quantenchemische Berechnung ergibt für die SD-Valenzschwingung eine Schwingungsfrequenz von  $1890\text{ cm}^{-1}$ . Die Abschätzung mit Hilfe der Teller-Redlich-Regel ergibt eine SD-Schwingungsfrequenz von  $2592\text{ cm}^{-1} / \sqrt{2} = 1833\text{ cm}^{-1}$ . Die beobachteten Werte liegen damit im Bereich zwischen quantenchemischer Berechnung und der Abschätzung mit Hilfe der Teller-Redlich-Regel.<sup>[8]</sup> Die Valenzschwingungen der  $\text{ND}_2$ -Gruppe werden im Bereich um  $2400\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, wobei im Unterschied zu Acetamid keine Überlagerung mit den SD-Valenzschwingungen auftritt.



**Abbildung 2.2:** Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (a) und (f);  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  (b) und (e);  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (c) und (d); (a), (b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

**Tabelle 2.2:** Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] und Intensitäten für  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SA})\text{NA}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$  (A= H,D) und  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

$[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$		$[\text{H}_3\text{CC}(\text{SD})\text{ND}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$		$[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$		$[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^*$	$[\text{H}_3\text{CC}(\text{SD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^*$	Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc (IR/Raman)	calc (IR/Raman)	
3404 m		2421 m	2424 (4)	3367 m		3519 (442/63)	2610 (234/32)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_2)$
3286 w		3285 w		3257 w		3404 (460/143)	2463 (279/57)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_2)$
	3028 (2)		3043 (2)		3078 (10)	3118 (4/49)	3119 (4/49)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	3000 (2)		3001 (2)	3012 vw	3029 (8), 3001 (9)	3076 (4/49)	3075 (4/49)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2944 w	2943 (5)	2943 w	2945 (10)	2942 vw	2943 (27)	3006 (14/160)	3006 (14/163)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2662 vw								
2572 m	2592 (48)	1868 m	1871 (100)	2587 w	2593 (86)	2632 (51/117)	1890 (24/59)	$\nu(\text{SA})$
		(2561 w)*	(2576 (10) (2563 (3))*)					
1673 m	1683 (4)	(1675 m)*	(1676 (5))*	1694 m	1683 (6)	1691 (156/3)	1191 (4/2)	$\delta(\text{NA}_2)$
		(1613 m)*	(1616 (9))*					$\delta(\text{NHD})^*$
1548 w	1555 (20)	1592 w	1596 (14)	1583 w	1556 (34)	1567 (35/11)	1608 (142/14)	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NA}_2)$
		(1548 w)*	(1550 (12))*					
	1437 (3)	1413 w	1412 (3)			1437 (16/5)	1442 (17/4)	$\delta(\text{CH}_3)$
	1425 (8)			1422 w		1422 (18/6)	1423 (21/5)	$\delta(\text{CH}_3)$
1372 w	1373 (9)	1371 m	1372 (5)	1374 m	1372 (20)	1380 (48/8)	1375 (36/9)	$\delta(\text{CH}_3)$
1310 m		1241 m (1307 m)*		1316 m		1334 (71/1)	1255 (78/1)	$\delta(\text{NA}_2)$
	1044 (5)			1030 w	1043 (13)	1057 (3/2)	984 (7/4)	$\delta(\text{NA}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
1029 w	1027 (3)	1028 w		992 m	999 (31)	1033 (2/1)	1022 (3/0.2)	$\delta(\text{CH}_3)$
993 w	999 (25)	973 w	974 (5)	944 w		1011 (5/4)	858 (2/2)	$\delta(\text{NA}_2)$
923 m			711 (11)	804 s		918 (16/5)	722 (10/4)	$\delta(\text{CSA})$
774 m		773 m				788 (123/0)	625 (45/0.2)	$\delta(\text{NA}_2) + \delta(\text{CSA})$



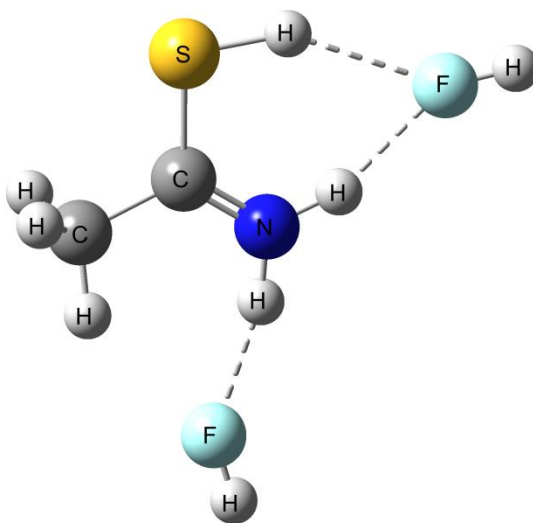
$[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$		$[\text{H}_3\text{CC}(\text{SD})\text{ND}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$		$[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$		$[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$		$[\text{H}_3\text{CC}(\text{SD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc	(IR/Raman)	calc	(IR/Raman)	
	684 (37)	(675 vw)*	587 (7)			743	(1/0.1)	539	(4/0.1)	$\delta(\text{NA}_2)$
	660 (10)	607 w	657 (10)	641 w		704	(14/13)	486	(14/0.2)	$\delta(\text{NCC})$
468 m	475 (5)		475 (6)			512	(7/0.3)	421	(13/3)	$\delta(\text{NCC})$
	442 (21)		443 (19)	441 w		468	(15/4)	667	(10/12)	$\delta(\text{NCS})$
			423 (6)			417	(13/1)	302	(5/0.4)	$\delta(\text{CSA})_{\text{oop}}$
			220 (7)			342	(2/0.5)	333	(1/0.5)	$\delta(\text{CCS})$
697 vs	648 (100)	706 vs	686 (82)	665 vs						} $[\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb)
505 w	566 (9)	506 w	570 (16)	508 m						
		481 s	374 (9)	407 vw						

-45-

Berechnungen für  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2(2\text{HF})]^+$  und  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SD})\text{ND}_2(2\text{HF})]^+$  mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor  $F=0.98$ , IR-Intensität in  $[\text{km/mol}]$  und Raman-Aktivität in  $[\text{\AA}^4/\mu]$  bzw.  $[\%]$  bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (\*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

### 3.2.3.3 Theoretische Berechnungen

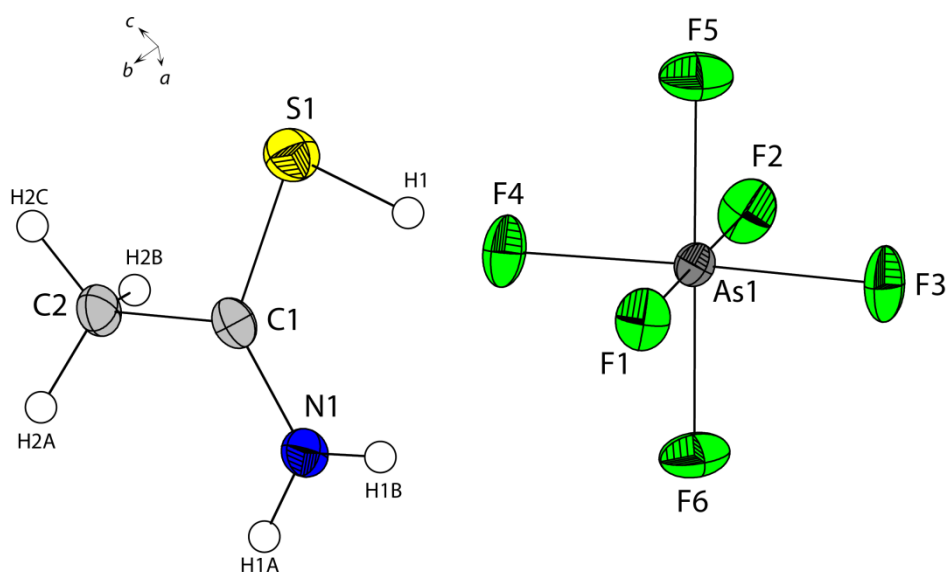
Die Struktur von protoniertem Thioacetamid wurde quantenchemisch berechnet. Dazu wurden Geometrieoptimierungen, sowie die Berechnung von Schwingungsfrequenzen, mit der zugehörigen IR- und Raman-Aktivität durchgeführt. Für die theoretischen Berechnungen der  $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2(2\text{HF})]^+$ -Einheit wurde die DFT-Methode PBE1PBE und der Basissatz 6-311G(3df,3pd) verwendet.<sup>[9-11]</sup> Die in Abschnitt 3.2.3.4 diskutierte Einkristallröntgenstruktur von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  zeigt, dass die SH-Gruppe und die  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Kations Wasserstoffbrückenbindungen zu den Fluoratomen der Anionen ausbildet. Analog zu Acetamid (siehe Abschnitt 3.1.3.3) wurde diese Wechselwirkung durch Anfügen von zwei HF-Molekülen simuliert, so dass die berechneten Schwingungsfrequenzen gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen. In Abbildung 2.3 ist das  $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2(2\text{HF})]^+$ -Kation dargestellt.



**Abbildung 2.3:** Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations  $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2(2\text{HF})]^+$  unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G(3df,3dp).

### 3.2.3.4 Einkristallröntgenstruktur

Das Salz  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  wurde aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert.  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  liegt kristallin in der monoklinen Raumgruppe  $P21/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle vor. Kation und Anion sind in Abbildung 2.3 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel werden in Tabelle 2.3 zusammengefasst.



**Abbildung 2.3:**  $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 2.3:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in der Kristallstruktur von  $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$

Bindungsabstände [Å]			
C1-N1	1.289(4)	C1-S1	1.714(3)
C1-C2	1.491(4)	S1-H1	1.27(4)
Winkel [°]			
N1-C1-C2	120.5(3)	S1-C1-C2	115.8(2)
S1-C1-N1	123.6(2)	C1-S1-H1	95.7(1)

Das Kation besitzt eine CS-Bindungslänge von 1.714(3)Å, die im Bereich zwischen dem Bindungsabstand 1.81Å einer CS-Einfachbindung und 1.61Å einer CS-Doppelbindung liegt.<sup>[12]</sup> Der CN-Abstand wird mit 1.289(4) bestimmt. Die CC-Bindung hat eine Länge von 1.491(4)Å. Die CN-Bindung ist damit näher an dem Literaturwert 1.22Å einer

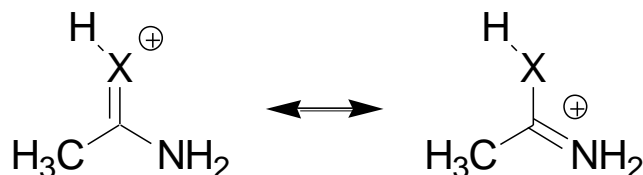
Doppelbindung, als an 1.47Å für eine CN-Einfachbindung. Für eine CC-Einfachbindung erwartet man einen Bindungsabstand von 1.54Å, der näher an dem gemessenen Abstand von 1.491(4)Å liegt als 1.33Å, welcher für eine CC-Doppelbindung typisch ist.<sup>[12]</sup> Die quantenchemische Rechnung liefert die Abstände  $d(\text{CS}) = 1.7061\text{Å}$ ,  $d(\text{CN}) = 1.2959\text{Å}$  und  $d(\text{CC}) = 1.4845\text{Å}$ . Theoretische und experimentellen Werte stimmen gut überein. Einen Vergleich der experimentellen Geometrieparameter mit den theoretischen Werten und mit den Literaturdaten des Edukts Thioacetamid liefert Tabelle 2.4. Die Geometrieparameter von Thioacetamid<sup>[13]</sup> wurden durch Neutronenbeugung bestimmt. In der Kristallstruktur liegen die beiden Moleküle A und B vor.

**Tabelle 2.4:** Vergleich der Geometrieparameter: Abstände (d) und Winkel ( $\alpha$ ) /°

	$[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$	$[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2 (2\text{HF})]^+$	$\text{H}_3\text{C}(\text{CS})\text{NH}_2$	
	exp.	PBE1PBE 6-311G(3df,3dp)	exp. <sup>[13]</sup> Molekül A	Molekül B
d(S-H)	1.27(3)	1.3475	/	/
d(N-H)	0.79(3) / 0.88(4)	1.0140 / 1.0165	1.0256(14) / 1.0246 (15)	1.0263(14) / 1.0231(14)
d(C-H)	0.9800	1.0877 / 1.0930 / 1.0905	1.0903(17) / 1.0903(16) / 1.0887(16)	1.0880(17) / 1.0855(16) / 1.0832(16)
d(C-S)	1.714(3)	1.7061	1.6863(16)	1.6908(16)
d(C-N)	1.289(4)	1.2959	1.3178(8)	1.3167(8)
d(C-C)	1.491(4)	1.4845	1.5044(10)	1.5021(9)
a(C-S-H)	95.7(1)	97.5813	/	/
a(C-N-H)	119(2)	122.02 / 119.74	120.60(9) / 121.04(9)	120.20(9) / 120.92(9)
a(H-N-H)	121(3)	118.24	118.37(12)	118.81(12)
a(S-C-C)	115.8(2)	116.06	120.76(7)	121.27(6)
a(S-C-N)	123.6(3)	123.87	122.73(6)	122.44(6)
a(N-C-C)	120.5(3)	120.06	116.51(5)	116.29(5)

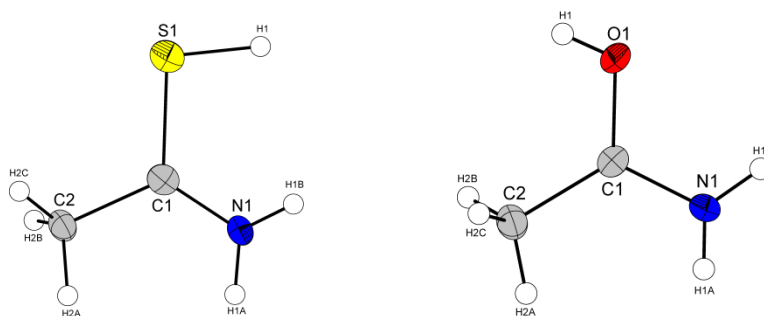
Es fällt auf, dass die CS-Bindungslänge von 1.714(3)Å in  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  größer ist als im Edukt, was in Folge der Protonierung des Schwefelatoms erwartet wird. Werden die man die CN-Bindungslängen betrachtet, dann führt die Protonierung zu einer Verkürzung von 1.3178(8)Å im Thioacetamid auf 1.289(4)Å im protonierten Thioacetamid. Die Verkürzung ist etwas größer, als es die quantenchemische Berechnung (1.2959Å) vorhersagt. Hier ist ein Unterschied zum protonierten Acetamid (Abschnitt 3.1.3.4) festzustellen. Die Protonierung

von Acetamid hat eine Verkürzung von allen drei Bindungslängen ( $d(\text{CO})$ ,  $d(\text{CN})$ ,  $d(\text{CC})$ ) zur Folge. Eine mögliche Erklärung dafür ist der schwächere Doppelbindungscharakter zwischen Kohlenstoff und Schwefel verglichen mit dem Doppelbindungscharakter zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff. Abbildung 2.4 zeigt mögliche Lewis-Strukturen (mesomere Grenzstrukturen) der Kationen:



**Abbildung 2.4:** Mesomere Grenzstrukturen (X = S oder O).

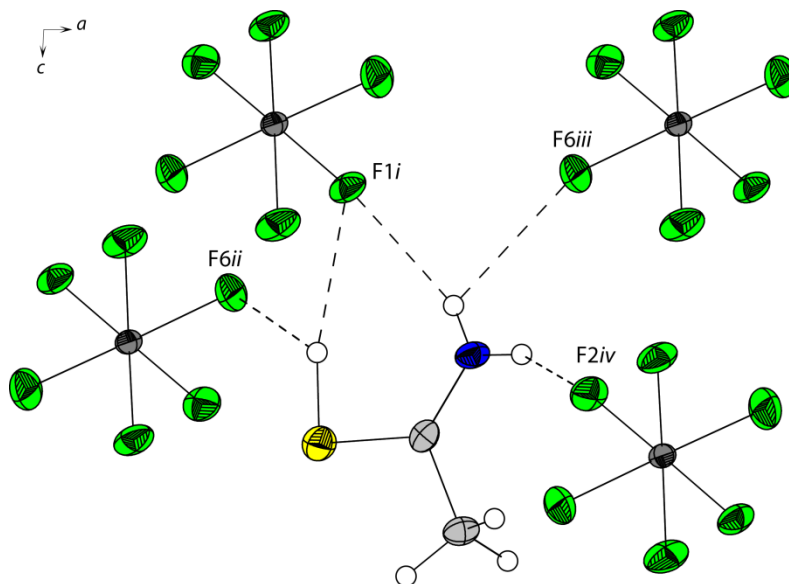
Betrachtet man die Ausrichtung der SH-Gruppe im  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+$ -Kation, fällt auf, dass die SH-Bindung *cis* zur NH<sub>2</sub>-Gruppe orientiert ist. Im Unterschied dazu liegt im protonierten Acetamid  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (vgl. Abschnitt 3.1.3.4) die OH-Bindung in *trans*-Ausrichtung zur NH<sub>2</sub>-Gruppe vor. Vermutlich sind Wechselwirkungen im Festkörper (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Anionen und Kationen) der Grund für die jeweilige Ausrichtung. Die Kationen  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$  und  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+$  sind in Abbildung 2.5 dargestellt.



**Abbildung 2.5:** Thioacetamid (SH *cis* zu NH<sub>2</sub>) und Acetamid (OH *trans* zu NH<sub>2</sub>).

Aus einem größeren Ausschnitt der Kristallpackung ist ersichtlich, dass Wasserstoffbrückenbindungen ein drei-dimensionales Netzwerk aufbauen. In dem in Abbildung 2.6 dargestellten Ausschnitt sind die Wasserstoffbrückenbindungen als gestrichelte Linien dargestellt. Es ist ersichtlich, dass das Proton am Schwefel und ein Wasserstoffatom der Aminogruppe von jeweils zwei Anionen koordiniert werden. Dies resultiert in einer

Ringstruktur<sup>[10]</sup> [ $R_2^1(6)$ ] über die Wasserstoffbrücken N1-H1B...F1 mit S1-H1...F1, sowie einer Kette [ $C_2^2(6)$ ] senkrecht zur *b*-Achse.



**Abbildung 2.6:** Blick entlang der *b*-Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von  $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ , Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet. [Symmetrietransformationen:  $i = -x, 1-y, -z$ ;  $ii = -1+x, y, z$ ;  $iii = 1-x, 1-y, -z$ ;  $iv = 1-x, 0.5+y, 0.5-z$ ]

Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Stickstoffatom N1 und den Fluoratomen F6iii bzw. F2iv haben eine Donor-Akzeptor Abstand von 2.9 Å und sind als mäßig stark einzustufen. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Schwefelatom S1 und den Fluoratomen F1i bzw. F6ii sind schwach.<sup>[14,15]</sup> Weitere Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel gibt Tabelle 2.5 an. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

**Tabelle 2.5:** Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel (°) in der Kristallstruktur von  $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  [Symmetrietransformationen:  $i = -x, 1-y, -z$ ;  $ii = -1+x, y, z$ ;  $iii = 1-x, 1-y, -z$ ;  $iv = 1-x, 0.5+y, 0.5-z$ ]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D-H...A)	<(D-H...A)
S1-H1...F1i	1.27	2.31(3)	3.493(2)	153(2)
S1-H1...F6ii	1.27	2.39(3)	3.262(2)	123(2)
N1-H1B...F1i	0.80	2.27(3)	3.030(3)	159(3)
N1-H1B...F6iii	0.80	2.46(3)	2.917(3)	117(3)
N1-H1A...F2iv	0.87	2.14(3)	2.937(4)	152(3)

### 3.2.4 Fazit

Thioacetamid wurde in den konjugierten Brønsted-Lewis-Säuren HF/SbF<sub>5</sub> und AF/AsF<sub>5</sub> (A = H; D) umgesetzt. Thioacetamid wird dabei am Schwefelatom protoniert. Es wurden die stark hygroskopischen Salze  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ ,  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  und  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  erhalten, die nur bei Temperaturen unterhalb von -20 °C beständig sind. Die Charakterisierung erfolgte durch Raman- und IR-Spektroskopie. Das Salz  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  wurde zusätzlich mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenbeugung charakterisiert. Zum Vergleich wurden Struktur und Schwingungsfrequenzen einer  $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSA})\text{NA}_2(2\text{HF})]^+$ -Einheit (A = H; D) quantenchemisch berechnet. Die theoretische Berechnung erfolgte mit der DFT-Methode PBE1PBE und dem Basissatz 6-311G(3df,3dp). Die Orientierung des Protons am Chalkogen unterscheidet sich von der Orientierung im protoniertem Acetamid. Im protonierten Thioacetamid ist das Wasserstoffatom *cis*-ständig zur NH<sub>2</sub>-Gruppe orientiert, wohingegen die Struktur von protoniertem Acetamid eine *trans*-ständige Konfiguration aufweist. Die Protonierung von Thioacetamid führt verglichen mit dem Edukt zu einer Verlängerung der CS-Bindung und zu einer Verkürzung der CN- und CC-Bindungen. Auch hier liegt ein Unterschied zu Acetamid vor, in dem eine Protonierung die Verkürzung von allen drei Bindungslängen (d(CO), d(CN), d(CC)), im Vergleich mit dem Edukt, zur Folge hat. Die Tatsache lässt sich durch einen höheren Doppelbindungscharakter der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung verglichen mit der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung erklären.

### 3.2.5 Experimenteller Teil

#### Synthese von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid ( $\text{SbF}_5$ ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff ( $\text{HF}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Thioacetamid ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ ; 75 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  beständig sind.

#### Synthese von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SA})\text{NA}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid ( $\text{AsF}_5$ ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid ( $\text{AF}$ ,  $\text{A} = \text{H}, \text{D}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Thioacetamid ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ , 75 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  beständig sind.



**Tabelle 2.6:** Strukturdaten von  $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ 

$[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$	
Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_6\text{AsF}_6\text{NS}$
Molare Masse [g/mol]	265.06
Abmessungen [mm]	0.3 x 0.1 x 0.1
Kristallsystem	$P21/c$
Raumgruppe	monoklin
$a$ [Å]	5.4984(6)
$b$ [Å]	15.2963(16)
$c$ [Å]	9.0059(8)
$\alpha$ [°]	90.0
$\beta$ [°]	92.771(9)
$\gamma$ [°]	90.0
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	756.56(13)
$Z$	4
$d_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.327
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	4.815
$F(000)$ , e	512
$T$ [K]	123(2)
Indizierungsbereiche $h, k, l$	$-5 \leq h \leq +6; -12 \leq k \leq +18; -11 \leq l \leq +10$
gesammelte Reflexe	2782
unabhängige Reflexe	1475
$R_{\text{int}}$	0.0272
Parameter	112
$R(F)/wR(F^2)$ <sup>a</sup> (alle Daten)	0.0354/0.0568
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0279/0.0
GoF ( $F^2$ ) <sup>c</sup>	0.924
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å <sup>3</sup> ]	0.543/-0.578
Gerät	Oxford XCalibur

<sup>a)</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b)</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  und  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$  <sup>c)</sup>  $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$  ( $n$  = Anzahl der Reflexe;  $p$  = Gesamtzahl der Parameter)

### 2.1.6 Literatur

- [1] Strähle J., Schweda E., *Jander Blasius – Lehrbuch der analytischen präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, 15. Überarbeitete Auflage **2002**, Leipzig – Stuttgart.
- [2] Kornath, A. J., *Seminar zum Anorganisch-chemischen Praktikum*, LMU München **2011**.
- [3] Brodehl J., *J. Molec. Med.* **1961**, 39, 956–962.
- [4] Schumann G., *Basic Res. Cardio.* **1964**, 45, 131–148.
- [5] Huang G., Besner G. E., Brigstock D. R., *Lab. Investigation* **2012**, 0, 1–10.
- [6] Birchall T., Gillespie R. J., *Can. J. Chem.*, **1963**, 41, 2642–2650.
- [7] Olah G. A., White A. M., *Chem. Rev.*, **1970**, 70, 561–591.
- [8] Weidlein J., Müller U., Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, 2.Auflage **1988**, Stuttgart – New York.
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [10] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639.
- [11] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- [12] Holleman A. F., Wiberg E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter **2007**, Berlin – New York.
- [13] Jeffrey G. A., Ruble J. R., Yates J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1571–1576.
- [12] Chun Y., Yavari I., Roberts J. D., *Magn. Reson. Chem.* **1982**, 18, 74–76.
- [13] Bernstein J., Davis R. E., Shimon L., Chang N.-L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1555–1573.
- [14] Steiner T., *Angew. Chem.* **2002**, 144, 50–80.
- [15] Szatyłowicz H., *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, 21, 897–914.

### 3.3 Protoniertes Formamid $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb)

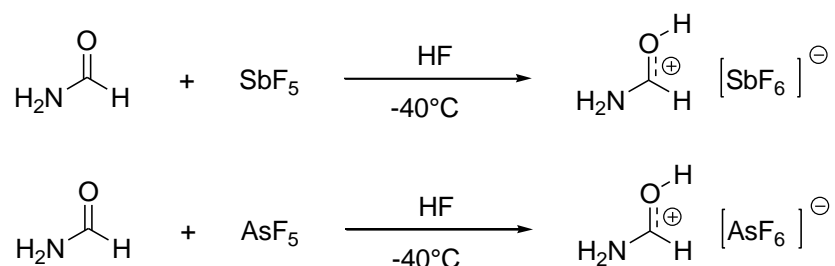
#### 3.3.1 Einleitung

Formamid ist der einfachste Vertreter eines Moleküls mit einer Carbonyl- und Aminofunktion. Aufgrund seiner hohen Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon = 109 \pm 1,5$  F/m) ist Formamid ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für zahlreiche anorganische Salze (z.B. Chloride von Cu, Pb, Zn, Sn Co, Fe, Al und Ni) und organische Verbindungen (z.B. Casein, Gelatine, Glucose, Tannin und Stärke).<sup>[1]</sup> Aufgrund der Amidresonanz dieses Moleküls ist es ein interessantes und zugleich einfaches Modellsystem für quantenchemische Berechnungen.<sup>[2, 3]</sup>

Protoniertes Formamid wurde quantenchemisch und NMR-spektroskopisch<sup>[4, 5]</sup> untersucht. Außerdem wurden IR-spektroskopische Studien an Clustern des protonierten Formamids (z.B.  $\text{H}^+[\text{HC}(\text{O})\text{NH}_2]_3$ )<sup>[6]</sup> durchgeführt. *Gillespie* und *Brichall* konnten die Existenz von protonierten Formamid in Supersäure (Fluorsulfonsäure) durch temperaturabhängige NMR-Untersuchungen belegen. Die NMR-Spektren legten bei  $-80^\circ\text{C}$  ein Kation des Typs  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$  nahe.<sup>[7]</sup> Eine Isolierung als Feststoff ebenso wie eine umfassendere Charakterisierung der Struktur gelang bisher nicht.

### 3.3.2 Darstellung

Die Salze  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  bilden sich quantitativ bei der Reaktion von Formamid in den supersauren Systemen  $\text{HF}/\text{MF}_5$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ) nach folgenden Gleichungen:



Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel im Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Dabei kristallisieren die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Salze aus, wobei beide Salze unterhalb von  $-15^\circ\text{C}$  unzersetzt bleiben.

### 3.3.3 Charakterisierung

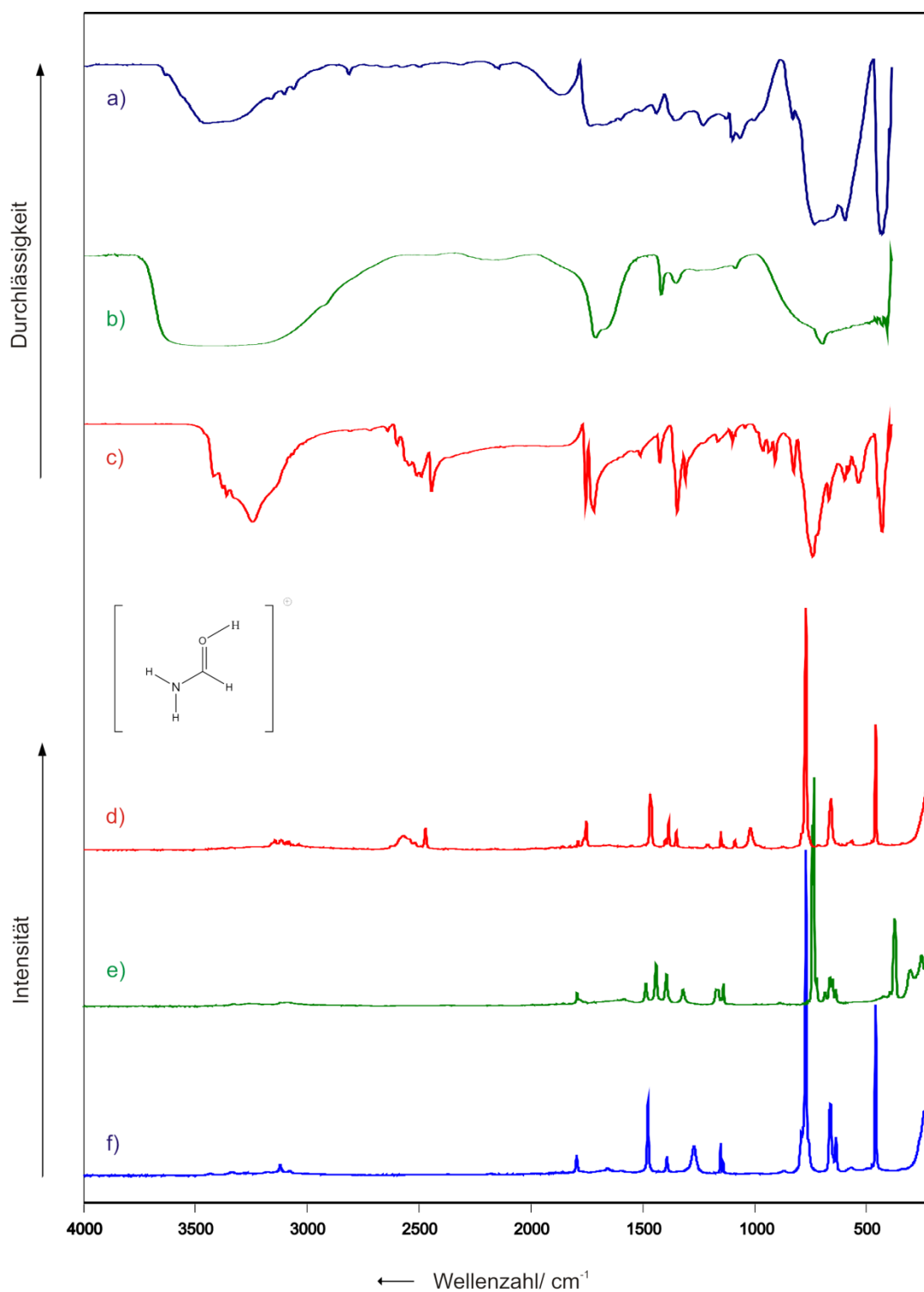
#### 3.3.3.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

Die FT-Raman und FT-IR-Spektren von  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ ,  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  und  $[\text{HC}(\text{OD})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  sind in Abbildung 3.1 wiedergegeben. Für die Zuordnung wurden die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnung von  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$  und  $[\text{HC}(\text{OD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$  hinzugezogen, die in Abschnitt 3.3.3.2 näher diskutiert werden. In Tabelle 3.1 sind die experimentellen und theoretisch berechneten Schwingungsfrequenzen zugeordnet. Die quantenchemische Berechnung ergibt eine antisymmetrische  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingung bei  $3565\text{ cm}^{-1}$  und eine symmetrische  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingung bei  $3391\text{ cm}^{-1}$ . Dazwischen wird die OH-Valenzschwingung bei  $3463\text{ cm}^{-1}$  berechnet. Die IR-Spektren von  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  zeigen eine intensive Bande im Bereich zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande im IR-Spektrum von  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  zeigt eine kleine Schulter bei  $3562\text{ cm}^{-1}$ , die, in sehr guter

Übereinstimmung mit der Rechnung, der antisymmetrischen  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingung zugeordnet wird. Die CH-Valenzschwingung wird als schwache Raman-Linie bei  $3097\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{AsF}_6^-$ ) bzw.  $3064\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SbF}_6^-$ ) beobachtet. Damit liegt die Schwingungsfrequenz im normalen Bereich für CH-Valenzschwingungen<sup>[8]</sup> und wird von der quantenchemischen Rechnung mit  $3157\text{ cm}^{-1}$  um etwa  $100\text{ cm}^{-1}$  überschätzt. Die theoretische Rechnung ergibt für die  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit eine CN-Valenzschwingung bei  $1789\text{ cm}^{-1}$ . Die beobachteten Raman-Linien liegen bei  $1738\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{AsF}_6^-$  und  $\text{SbF}_6^-$ ). Die Deformationsschwingungen des Kations sind durch Vergleich mit der theoretischen Berechnung zugeordnet.

Bei  $697\text{ cm}^{-1}$ ,  $543\text{ cm}^{-1}$  und  $389\text{ cm}^{-1}$  treten die für ein  $\text{AsF}_6^-$ -Oktaeder typischen Raman-Linien auf. Die IR-Banden des  $\text{AsF}_6^-$ -Anions liegen bei  $699\text{ cm}^{-1}$  und bei  $370\text{ cm}^{-1}$ . Das  $\text{SbF}_6^-$ -Anion zeigt eine sehr intensive IR-Bande bei  $660\text{ cm}^{-1}$ , sowie zwei Raman-Linien bei  $660\text{ cm}^{-1}$  und  $652\text{ cm}^{-1}$ .

Die Schwingungsspektren von  $[\text{HC}(\text{OD})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  zeigen die OD-Valenzschwingung bei  $2504\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $2534\text{ cm}^{-1}$  (Ra). Die Beobachtung stimmt sehr gut mit dem theoretisch berechneten Wert bei  $2527\text{ cm}^{-1}$  überein. Die schwache IR-Bande bei  $2585\text{ cm}^{-1}$  wird der antisymmetrischen  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingung zugeordnet. Die symmetrische  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingung ist im IR-Spektrum bei  $2431\text{ cm}^{-1}$  und im Raman-Spektrum bei  $2433\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Im Unterschied zu den Spektren von  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  sind in der deuterierten Verbindung  $[\text{HC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  sowohl die Valenzschwingung  $\nu(\text{OD})$ , als auch die  $\nu(\text{ND}_2)$  einzeln beobachtbar. Die IR-Bande bei  $3090\text{ cm}^{-1}$  zeigt die CH-Valenzschwingung. Die CN-Valenzschwingung im deuterierten Kation tritt um etwa  $40\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben zur protonierten Spezies bei  $1697\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1695\text{ cm}^{-1}$  (Ra) auf. Die quantenchemischen Berechnungen für  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$  und  $[\text{HC}(\text{OD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$  ergeben einen Unterschied beider CN-Valenzschwingungsfrequenzen von  $39\text{ cm}^{-1}$ . Die in der Tabelle 3.1 in Klammern mit Stern (\*) angegebenen Schwingungsfrequenzen beziehen sich auf Isotopomere mit unvollständigem Isotopenaustausch.



**Abbildung 3.1:** Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von  $[\text{HC(OH)NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (a) und (f);  $[\text{HC(OH)NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  (b) und (e);  $[\text{HC(OD)ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (c) und (d); (a),(b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

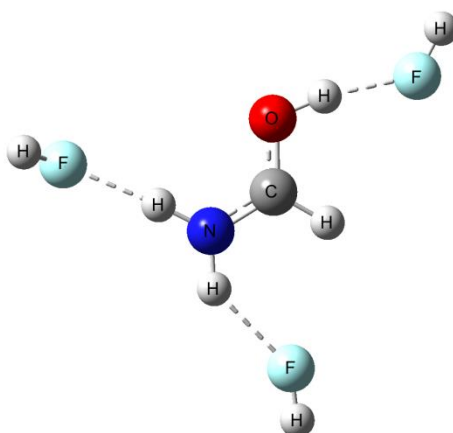
**Tabelle 3.1:** Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>] und Intensitäten für [HC(OA)NA<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (A= H,D) und [HC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

[HC(OH)NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[HC(OD)ND <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[HC(OH)NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [SbF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[HC(OH)NH <sub>2</sub> (3HF)] <sup>+</sup>	[HC(OD)ND <sub>2</sub> (3HF)] <sup>+</sup>	Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc (IR/Raman)	calc (IR/Raman)	
3562 s,sh		2585 w (3239 s)*				3565 (473/52)	2639 (269/22)	v <sub>as</sub> (NA <sub>2</sub> )
3442 s, br		2504 m	2534 (15, br)	3371 vs, br		3463 (976/151)	2527 (459/73)	v(OA)
		2431 s	2433 (10)			3391 (917/93)	2464 (537/39)	v <sub>s</sub> (NA <sub>2</sub> )
3096 s,sh	3097 (4)		3090 (5, br)		3064 (2)	3157 (2/47)	3157 (2/49)	v(CH)
1718 m, sh	1738 (6)	1697 s (1736 s)*	1695 (12) (1733 (2))*	1686 vs, br	1738 (6)	1789 (322/4)	1750 (297/6)	v(CN)
1582 m, br		1496 vw			1521 (3)	1605 (39/3)	1162 (9/2)	δ(NA <sub>2</sub> )
					1425 (10)			Kombinations-/Oberton
1412 m, br	1414 (23)	1397 m	1402 (24)	1392 m	1376 (18)	1464 (123/7)	1424 (37/15)	δ(NCH) + δ(NA <sub>2</sub> )
	1332 (5)	1326 s	1326 (12)	1323 m	1327 (14)	1365 (144/4)	1350 (125/3)	δ(NCH)
		1280 m	1258 (8)		1252 (7)	1296 (9/11)	995 (35/6)	δ(COA)
	1202 (9)	934 w	950 (9)		1094 (7)	1123 (2/4)	915 (10/1)	δ(NA <sub>2</sub> )
1090 w	1086 (9)	1133 w (1074 w)*	1139 (2) (1192 (6))*		1072 (10)	1091 (4/0)	1069 (2/0)	δ(NCH)
		792 m				876 (56/0)	684 (50/0)	δ(NA <sub>2</sub> )
		632 m				821 (205/0)	594 (98/0)	δ(COA)
	582 (23)		582 (22)		580 (13)	743 (3/0)	554 (0/0)	δ(NA <sub>2</sub> )
	558 (11)	556 m				588 (19/1)	511 (20/1)	δ(NCO)
	117 (28)				283 (37)			Gitter
697 vs	699 (100)	705 vs	699 (100)	660 vs, br	660 (80)			} [MF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> (M = As, Sb)
543 m		501 m			652 (100)			
389 s	370 (53)	391 vs	377 (50)					

Berechnungen für [HC(OH)NH<sub>2</sub>(3HF)]<sup>+</sup> und [HC(OD)ND<sub>2</sub>(3HF)]<sup>+</sup> mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F= 0.98, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å<sup>4</sup>/μ] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (\*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

### 3.3.3.2 Theoretische Berechnungen

Die Struktur sowie die Schwingungsfrequenzen von protoniertem Formamid wurden auf dem PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)-Niveau berechnet.<sup>[9-11]</sup> Es wurde neben einer Strukturoptimierung, auch die Berechnung aller IR- als auch Raman-Intensitäten durchgeführt. Analog zum protonierten Acetamid (vgl. Abschnitt 3.1.3.3) sind drei HF-Moleküle an das  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ -Kation angefügt worden. Die  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Bindungslängen und Bindungswinkel stimmen gut mit den Werten der Einkristallröntgenstrukturanalyse (siehe Abschnitt 3.3.3.3) überein. Die berechneten Schwingungsmoden lassen sich gut den beobachteten Frequenzen zuordnen. Für die schwingungsspektroskopische Zuordnung der deuterierten Verbindung  $[\text{HC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  wurde die Struktur für ein entsprechendes  $[\text{HC}(\text{OD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$ -Kation optimiert und die Schwingungsfrequenzen berechnet.

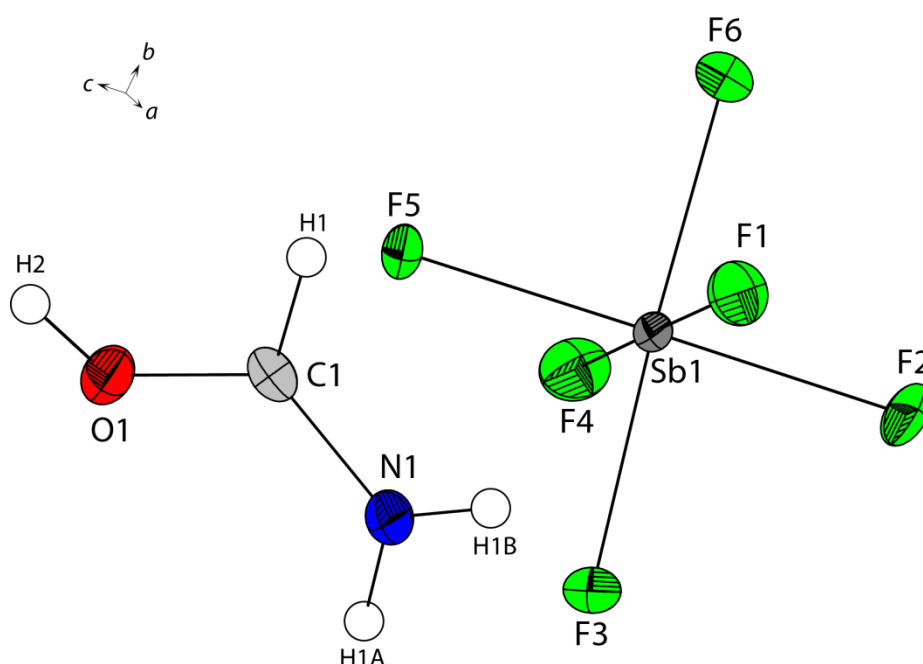


**Abbildung 3.2:** Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$  unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G(3df,3dp).



### 3.3.3.3 Einkristallröntgenstruktur

Protoniertes Formamid wurde als  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert. Die Verbindung liegt kristallin in der monoklinen Raumgruppe  $P21/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle vor. Abbildung 3.3 zeigt einen Ausschnitt der Einkristallröntgenstruktur. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.2 dargestellt.



**Abbildung 3.3:**  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 3.2:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in der Kristallstruktur von  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ .

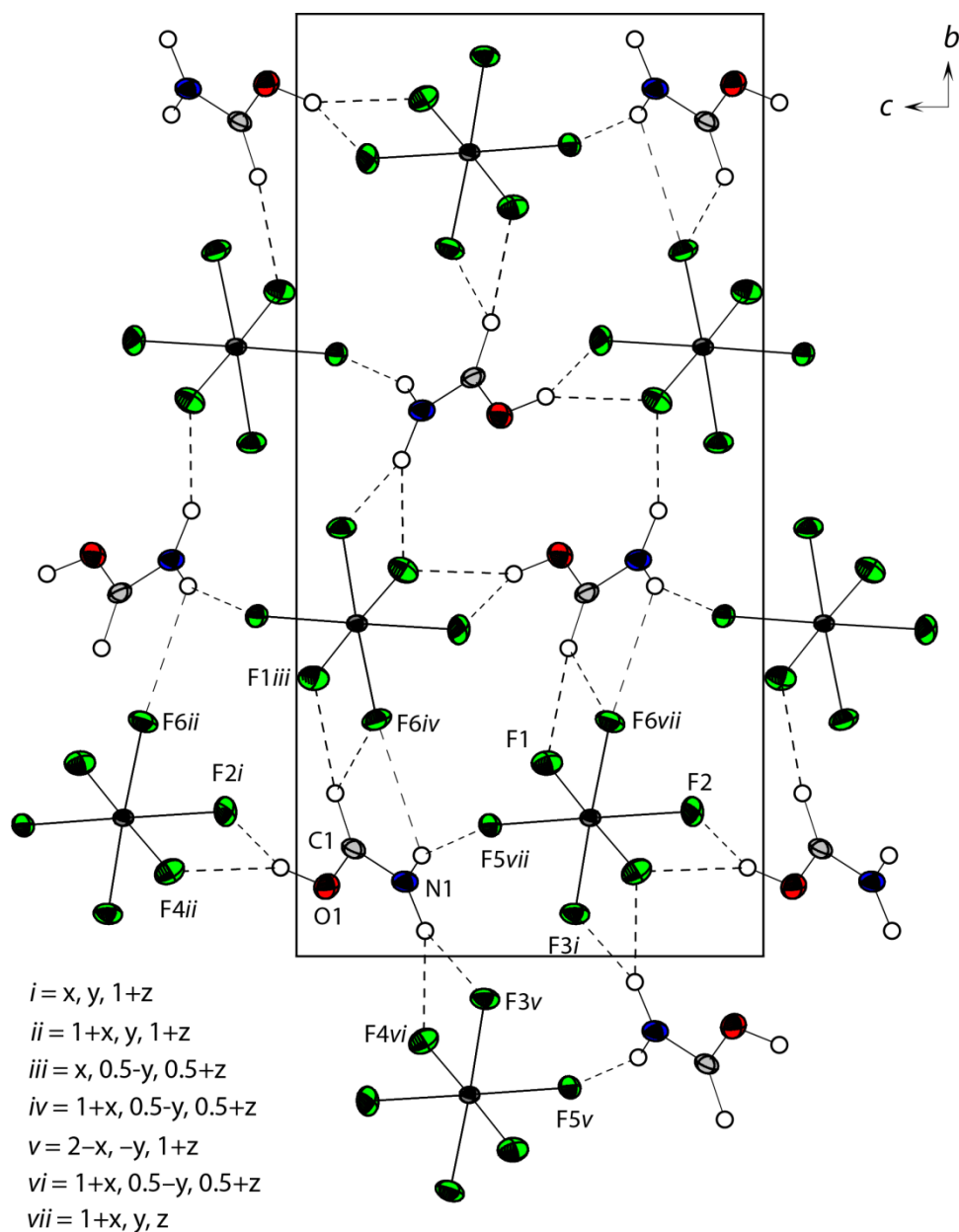
Bindungslängen [Å]			
C1-N1		1.280(6)	C1-O1
			1.294(5)
Winkel [°]			
O1-C1-N1		119.6(4)	N1-C1-H1
O1-C1-H1		117.8(4)	122.5(4)

Das  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ -Kation besitzt einen CN-Bindungsabstand von  $1.280(6)\text{\AA}$  und einen CO-Bindungsabstand von  $1.294(5)\text{\AA}$ . Beide Abstände liegen im Bereich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung.<sup>[12]</sup> Im Edukt Formamid beträgt die CO-Bindungslänge  $1.255(13)\text{\AA}$  und die CN-Bindungslänge  $1.300(13)\text{\AA}$ .<sup>[13]</sup> Die Protonierung am Sauerstoffatom hat damit eine Vergrößerung des CO-Bindungsabstands und eine Verkleinerung des CN-Bindungsabstands zur Folge. Die CN-Bindungslänge im  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ -Kation ist mit  $1.280(6)\text{\AA}$  nur etwas größer als die einer formalen CN-Doppelbindung ( $1.22\text{\AA}$ ).<sup>[12]</sup> Die Bindungswinkel um das zentrale Kohlenstoffatom C1 liegen mit  $\alpha(\text{O-C-H}) = 117.8(4)^\circ$ ,  $\alpha(\text{O-C-N}) = 119.6(4)^\circ$  und  $\alpha(\text{N-C-H}) = 122.5(4)^\circ$  im Bereich  $120\pm 3^\circ$ . Die experimentell erhaltenen Bindungslängen und -winkel sind in guter Übereinstimmung mit den quantenchemisch berechneten Werten. In Tabelle 3.3 werden die experimentellen Geometrieparameter mit den Werten der theoretisch berechneten Struktur des  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ -Kations und den Daten des Edukts zusammengefasst.

**Tabelle 3.3:** Vergleich der Geometrieparameter: Abstände (d) /  $\text{\AA}$  und Winkel ( $\alpha$ ) /  $^\circ$ .

	$[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$	$[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$	$\text{HC}(\text{O})\text{NH}_2$
	exp.	PBE1PBE 6-311G(3df,3dp)	exp. <sup>[13]</sup>
d(O-H)	0.80(10)	0.98112	/
d(N-H)	0.88(6) / 0.82(6)	1.02091 / 1.01275	keine Angabe
d(C-H)	0.95(6)	1.08834	keine Angabe
d(C-O)	1.294(5)	1.27980	1.255(13)
d(C-N)	1.280(6)	1.28531	1.300(13)
$\alpha(\text{C-O-H})$	103(7)	111.91368	/
$\alpha(\text{C-N-H})$	124(4) / 115(4)	121.84655 / 117.93203	keine Angabe
$\alpha(\text{H-N-H})$	121(6)	120.21329	keine Angabe
$\alpha(\text{O-C-H})$	117.8 (4)	120.60522	keine Angabe
$\alpha(\text{O-C-N})$	119.6(4)	120.73303	121.5
$\alpha(\text{N-C-H})$	122.5(4)	118.66172	keine Angabe

Die Protonen am Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatom bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den  $\text{SbF}_6^-$ -Anionen aus. Es resultiert ein drei-dimensionales Netzwerk, der Protonen H1A und H1B am Stickstoff N1, H2 am Sauerstoff O1 sowie am H1 am Kohlenstoff C1. In dem Strukturausschnitt (vgl. Abbildung 3.4) sind die Wasserstoffbrücken als gestrichelte Linien dargestellt.



**Abbildung 3.4:** Blick entlang der *a*-Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ . Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet. [Symmetrietransformationen:  $i = x, y, 1+z$ ;  $ii = 1+x, y, 1+z$ ;  $iii = x, 0.5-y, 0.5+z$ ;  $iv = 1+x, 0.5-y, 0.5+z$ ;  $v = 2-x, -y, 1+z$ ;  $vi = 1+x, 0.5-y, 0.5+z$ ;  $vii = 1+x, y, z$ ]

Die Struktur wird aus unterschiedlichen sich wiederholenden Motiven aufgebaut. Entlang der *c*-Achse verläuft eine Kette aus Ringen  $C_2^2(8)[R_1^2(4)]$ .<sup>[14]</sup> Diese Kette bildet sich über die Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{O1-H1}\cdots\text{F2}$ ,  $\text{O1-H1}\cdots\text{F4}$  und  $\text{N1-H1B}\cdots\text{F5}$ . Zusätzlich verläuft entlang der *b*-Achse eine Kette aus zwei unterschiedlichen Ringen  $C_2^2(6)[R_1^2(4)][R_2^2$

(7)]. Ein Ring [ $R_1^2(4)$ ] bildet sich über die Wasserstoffbrückenbindungen N1-H1A...F4 und N1-H1A...F3, während der zweite Ring [ $R_2^2(7)$ ] über die beiden Wasserstoffbrücken N1-H1B...F6 und C1-H1...F1 beschrieben werden kann. Da die Wasserstoffbrücke zwischen dem Donoratom C1 und den beiden Akzeptoratómen F1 und F6 gegabelt ist, wird der siebenatomige Ring durch die Wasserstoffbrücke C1-H1...F6 in einen vier und einen fünfatomigen Ring unterteilt.

Weitere Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel sind aus Tabelle 3.4 ersichtlich. Die Daten der Kristallstruktur sind der Tabelle 3.5 zu entnehmen.

**Tabelle 3.4:** Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (d) / Å und Winkel ( $\alpha$ ) / ° in der Kristallstruktur von  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  [Symmetrietransformationen:  $i = x, y, 1+z$ ;  $ii = 1+x, y, 1+z$ ;  $iii = x, 0.5-y, 0.5+z$ ;  $iv = 1+x, 0.5-y, 0.5+z$ ;  $v = 2-x, -y, 1-z$ ;  $vi = 1-x, -y, 1-z$ ;  $vii = 1+x, y, z$ ].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D-H...A)	$\alpha(\text{D-H...A})$
O1-H2...F2 <i>i</i>	0.86	1.90(9)	2.616(4)	140(9)
O1-H2...F4 <i>ii</i>	0.86	2.39(10)	2.975(4)	125(7)
C1-H1...F1 <i>iii</i>	0.99	2.19(6)	3.065(5)	146(4)
C1-H1...F6 <i>iv</i>	0.99	2.33(6)	2.965(5)	121(4)
N1-H1A...F3 <i>v</i>	0.91	2.08(6)	2.914(5)	153(5)
N1-H1A...F4 <i>vi</i>	0.91	2.40(6)	2.931(4)	118(4)
N1-H1B...F5 <i>vii</i>	0.79	2.18(6)	2.929(4)	158(5)
N1-H1B...F6 <i>iv</i>	0.79	2.49(6)	3.031(5)	127(5)

### 3.3.4 Fazit

Formamid wird in den konjugierten Brønsted-Lewis-Säuren HF/SbF<sub>5</sub> und AF/AsF<sub>5</sub> (A = H; D) am Sauerstoffatom protoniert. Die Salze [HC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [HC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [HC(OD)ND<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> wurden schwingungs-spektroskopisch charakterisiert. Alle drei Salze sind stark hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb von -15 °C stabil. Von der Verbindung [HC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> gelang die Zucht geeigneter Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die Protonierung hat eine Verlängerung der CO-Bindung und eine Verkürzung und CN-Bindung zur Folge. Unterstützend wurden die [H(COA)NA<sub>2</sub>(3HF)]<sup>+</sup>-Einheiten (A = H; D) auf dem PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)-Niveau theoretisch berechnet.

### 3.3.5 Experimenteller Teil

#### Synthese von $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid ( $\text{SbF}_5$ ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff ( $\text{HF}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Formamid ( $\text{CH}_3\text{NO}$ ; 45 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  beständig sind.

#### Synthese von $[\text{HC}(\text{OA})\text{NA}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid ( $\text{AsF}_5$ ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid ( $\text{AF}$ ,  $\text{A} = \text{H}, \text{D}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Formamid ( $\text{CH}_3\text{NO}$ , 45 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  beständig sind.

**Tabelle 3.5:** Strukturdaten von  $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ 

$[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$	
Summenformel	$\text{CH}_4\text{F}_6\text{NOSb}$
Molare Masse [g/mol]	281.80
Abmessungen [mm]	0.2 x 0.18 x 0.15
Kristallsystem	$P21/c$
Raumgruppe	monoklin
$a$ [Å]	5.0897(6)
$b$ [Å]	15.929(2)
$c$ [Å]	8.1830(9)
$\alpha$ [°]	90.0
$\beta$ [°]	105.425(14)
$\gamma$ [°]	90.0
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	639.53(14)
$Z$	4
$d_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.927
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	4.375
$F(000)$ , e	520
$T$ [K]	103(2)
Indizierungsbereiche $h, k, l$	$-5 \leq h \leq +6$ $-17 \leq k \leq +19$ $-10 \leq l \leq +9$
gesammelte Reflexe	3227
unabhängige Reflexe	1249
$R_{\text{int}}$	0.0278
Parameter	107
$R(F)/wR(F^2)$ <sup>a</sup> (alle Daten)	0.0293/0.0659
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0460/0.0
GoF ( $F^2$ ) <sup>c</sup>	1.008
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å <sup>3</sup> ]	1.056/-1.295
Gerät	Oxford XCalibur

<sup>a)</sup>  $R_1 = \Sigma||F_0| - |F_c|| / \Sigma|F_0|$ ; <sup>b)</sup>  $wR_2 = [\Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_0^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  und  $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$  <sup>c)</sup>  $\text{GoF} = \{\Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$  ( $n$  = Anzahl der Reflexe;  $p$  = Gesamtzahl der Parameter)

### 3.3.6 Literatur

- [1] Falbe J., Regitz M., *Römpp Chemie Lexikon*, Band 2, Georg Thieme Verlag, 9. erweiterte und neu bearbeitete Auflage **1990**, Stuttgart – New York.
- [2] Fogarasi G., Szalay P. G., *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1400–1408.
- [2] Neuheuser T., Hess B. A., *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6459–6467.
- [4] Del Bene J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 1673–1679.
- [5] Cho J. S., Cui C., Lee J. Y. et al., *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 4068–4071.
- [6] Wu C.-C., Jiang J. C., Hahndorf I. et al., *J. Phys. Chem A*, **2000**, *104*, 9556–9565.
- [7] Gillespie R. J., Brichall T., *Can. J. Chem.*, **1963**, *41*, 148–155.
- [8] Weidlein J., Müller U., Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, 2. Auflage **1988**, Stuttgart – New York.
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [10] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- [11] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [12] Holleman A. F., Wiberg E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin – New York, **2007**.
- [13] Ladell J., Post B., *Acta Cryst.* **1954**, *7*, 559–564.
- [14] Bernstein J., Davis R. E., Shimon L., Chang N.-L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555–1573.



### 3.4 Protonierter Harnstoff



Bereits 1828 hat die Synthese von Harnstoff durch *Wöhler* sehr große Beachtung gefunden, weil die Herstellung einer „organischen“ Verbindung aus den beiden „anorganischen“ Verbindungen Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat gelang.<sup>[1-3]</sup> Nach zeitgenössischer Vorstellung handelte es sich hierbei um die Überwindung einer klar definierten Grenze, da für die Synthese „organischen“ Verbindungen damals ein „Vitalismus“, also eine „besondere Lebenskraft“ als unabdingbar angenommen wurde.<sup>[4]</sup>

Die Struktur des Moleküls war lange Zeit unklar und wurde deshalb intensiv diskutiert.<sup>[5-7]</sup> Eine endgültige Aufklärung der Struktur konnten Experimente mit Röntgen- und Neutronenbeugung liefern. Harnstoff war eines der ersten Moleküle, deren Struktur mittels Neutronenbeugung untersucht wurde.<sup>[8]</sup>

Großes Interesse liegt in der biologischen Relevanz dieses Stoffwechselprodukts. Der Abbau von Harnstoff ist Gegenstand umfangreicher Studien, wobei zwischen verschiedenen Abbauprozessen unterschieden wird.<sup>[9]</sup> Dabei konnten bislang nicht alle vorkommenden Intermediate bestimmt werden. Als Zwischenstufen des Abbaus werden unter anderem Ammoniumcarbamat  $[(\text{NH}_4)^+(\text{H}_2\text{NCOO})^-]$  und Cyansäure  $[\text{HNCO}]$  diskutiert. Bekannt ist von dem Mechanismus, dass Harnstoff an eine Bindungsstelle des Enzyms Urease koordiniert und unter diesen Bedingungen eine Protonierung an einem Stickstoffatom des Moleküls stattfindet und deshalb eine Abspaltung von Ammoniak erfolgen kann.<sup>[10]</sup>

Neben den Untersuchungen des Protonierungsverhaltens von Harnstoff *in vivo* wurden auch Reaktionen mit Bönsted-Säuren durchgeführt. Eine schwingungsspektroskopische Charakterisierung des protonierten Harnstoffs gelang *Spinner* erstmals 1958, der Harnstoff in Ether mit wasserfreiem Chlorwasserstoff umsetzte. *Spinner* schloss fälschlicherweise aus den erhaltenen Schwingungsspektren auf eine Protonierung am Stickstoff unter Bildung des Kations  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_3]^+$ .<sup>[11]</sup> Erst 1961 gelang *Jassen* durch UV- und IR-Messungen eine richtige Zuordnung, in dem er das Kation  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$  postulierte.<sup>[12]</sup> Dies ist in Übereinstimmung mit den Einkristallröntgenstrukturen von Harnstoff Nitrat<sup>[13]</sup> und Harnstoff Phosphat<sup>[14]</sup>, welche ebenfalls die O-protonierte Form aufweisen. NMR-spektroskopische

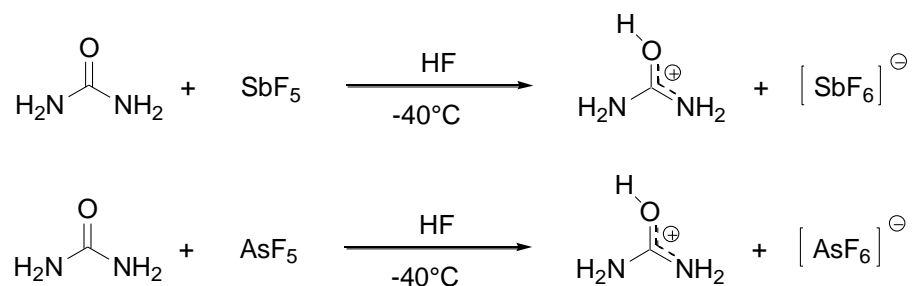
Studien von Harnstoff in Mineralsäuren zeigen übereinstimmend die O-protonierte Form  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ . In hochaciden Systemen wie Magic Acid wurde die Existenz eines diprotonierten und triprotonierten Kations diskutiert.<sup>[15-18]</sup>

Der Zusammenhang von Säurestärke und Grad der Protonierung, sowie die Struktur der daraus hervorgehenden Kationen konnten bisher nicht geklärt werden. Des Weiteren stellte sich die Frage, ob die Isolierung eines Di-, oder sogar Triaktions, in hochaciden Systemen möglich ist.

### 3.4.1 O-protonierter Harnstoff $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb)

#### 3.4.1.1 Darstellung

O-protonierter Harnstoff wird quantitativ bei der Reaktion in den supersauren Systemen HF/MF<sub>5</sub> (M = As, Sb) gebildet. Die Salze  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  entstehen, wenn äquivalente Stoffmengen von Pentakogenpentafluorid MF<sub>5</sub> (M = As, Sb) und Harnstoff eingesetzt werden. Die Bildung wird durch folgende Gleichungen beschrieben:



Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel im Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Dabei kristallisieren die hydrolyseempfindlichen Salze aus. Sowohl das Hexafluoridoarsenat  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ , als auch das Hexafluoridoantimonat  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ , sind bei Raumtemperatur beständig und zersetzen sich oberhalb von 60 °C.

### 3.4.1.2 Charakterisierung

#### 3.4.1.2.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

Die Verbindungen  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ ,  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  und  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die Tieftemperatur-Schwingungsspektren sind in Abbildung 4.1 zu sehen. Unterstützend wurden für die Kationen  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$  und  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+$  Schwingungsfrequenzen quantenchemisch berechnet (siehe 3.4.1.2.2 Theoretische Berechnungen). Tabelle 4.1 zeigt die Zuordnung der beobachteten und theoretischen Schwingungen. Die Zuordnung wurde durch Vergleich der Spektren mit der Berechnung und mit charakteristischen Gruppenfrequenzen<sup>[19]</sup> getroffen.

Für das  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ -Kation wird eine OH-Valenzschwingung und je zwei symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe erwartet. Die  $\nu(\text{OH})$ -Schwingung wird bei  $3681\text{ cm}^{-1}$ , die antisymmetrischen  $\nu(\text{NH}_2)$ -Schwingungen bei  $3581\text{ cm}^{-1}$  und  $3572\text{ cm}^{-1}$  und die symmetrischen  $\nu(\text{NH}_2)$ -Schwingungen bei  $3471\text{ cm}^{-1}$  und  $3457\text{ cm}^{-1}$  berechnet. In den IR-Spektren von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  überlagern die sehr intensiven Banden im Bereich zwischen  $3100\text{ cm}^{-1}$  und  $3700\text{ cm}^{-1}$ , so dass es nicht möglich ist einzelne Banden abzugrenzen bzw. einer einzelnen Schwingungsmode zuzuordnen.

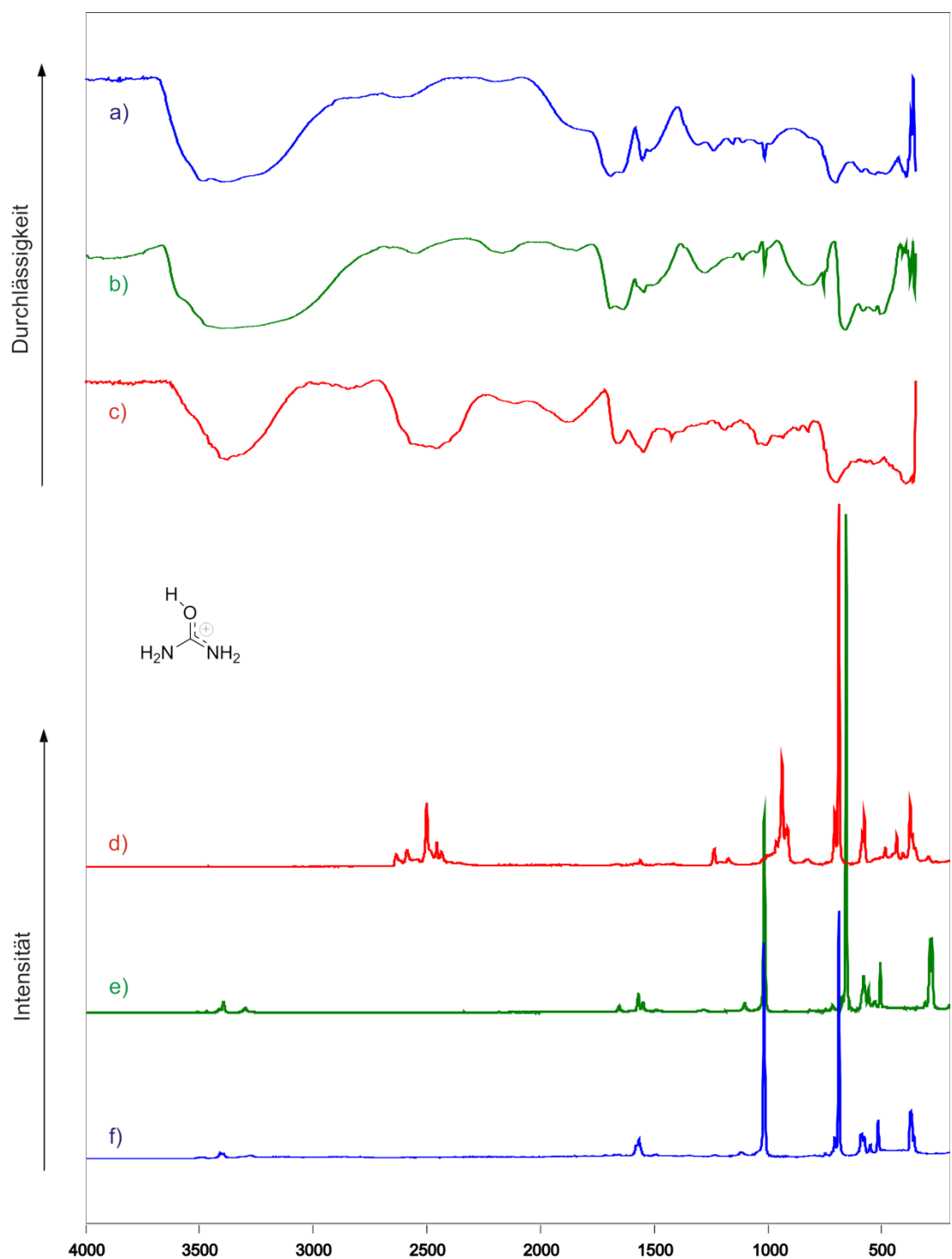
Besonders intensiv tritt die CN-Valenzschwingung in den IR-Spektren bei  $1693\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{AsF}_6^-$ ) bzw.  $1660\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SbF}_6^-$ ) auf. Die Rechnung stimmt mit  $1697\text{ cm}^{-1}$  gut mit den beobachteten Werten überein. In den Raman-Spektren wird diese nicht beobachtet, was im Einklang mit der sehr geringen Intensität ( $1\text{ Å}^4/\mu$ ) der Rechnung steht. Die Schwingungsfrequenzen liegen im charakteristischen Bereich einer CN-Doppelbindung.<sup>[19]</sup> Formal handelt es sich zwar um eine CN-Bindungsordnung von 1.5, der Bindungsabstand liegt jedoch nahe an einer CN-Doppelbindung.  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  zeigt die CO-Valenzschwingung bei  $1555\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1579\text{ cm}^{-1}$  (Ra). In den Schwingungsspektren von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  wird die  $\nu(\text{CO})$ -Schwingung bei  $1566\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1570$  (Ra) beobachtet. Die berechnete Schwingungsfrequenz ist mit  $1635\text{ cm}^{-1}$  um ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  zu hoch. Sowohl die CN- als auch die CO-Valenzschwingungen treten zusammen mit einer Deformation der  $\text{NH}_2$ -Gruppe auf.

In den Raman-Spektren fällt aufgrund der hohen Intensität eine Deformationsschwingung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe bei  $1018\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{AsF}_6^-$ ) bzw. bei  $1016\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SbF}_6^-$ ) auf. Bei  $1016\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{AsF}_6^-$ )

bzw.  $1015\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SbF}_6^-$ ) ist diese auch in den IR-Spektren zu beobachten. Die theoretisch berechnete Schwingungsfrequenz stimmt mit  $1017\text{ cm}^{-1}$  sehr gut mit den Beobachtungen überein. Die Zuordnung der übrigen Deformationsschwingungen wurde durch Vergleich mit den theoretischen Werten durchgeführt.

Das Raman-Spektrum von  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  zeigt bei  $2633\text{ cm}^{-1}$  die OD-Valenzschwingung. Die beiden Linien bei  $2587\text{ cm}^{-1}$  und  $2456\text{ cm}^{-1}$  zeigen die antisymmetrischen  $\text{ND}_2$ -Valenzschwingungen. Die symmetrischen  $\text{ND}_2$ -Valenzschwingungen treten bei  $2501\text{ cm}^{-1}$  und bei  $2435\text{ cm}^{-1}$  auf. Die theoretische Rechnung überschätzt mit  $\nu(\text{OH}) = 2684\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2) = 2656\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2649\text{ cm}^{-1}$  die beobachteten Schwingungsfrequenzen um 50 bis  $150\text{ cm}^{-1}$ . Die symmetrische  $\text{ND}_2$ -Valenzschwingung bei  $2501\text{ cm}^{-1}$  stimmt gut mit dem theoretischen Wert bei  $2514\text{ cm}^{-1}$  überein, die  $\nu(\text{ND}_2)$ -Schwingung bei  $2435\text{ cm}^{-1}$  wird mit  $2500\text{ cm}^{-1}$  um  $65\text{ cm}^{-1}$  überschätzt. Es ist anzunehmen, dass Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken im Festkörper vorliegen, die eine Rotverschiebung gegenüber einem freien Gasphasenkation erklären. Die CN-Valenzschwingung wird als intensive Bande bei  $1663\text{ cm}^{-1}$  beobachtet und bei  $1652\text{ cm}^{-1}$  mit der höchsten IR-Aktivität des Kations berechnet. Die CO-Valenzschwingung tritt bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und  $1546\text{ cm}^{-1}$  (IR) auf und stimmt gut mit dem theoretischen Wert von  $1556\text{ cm}^{-1}$  überein.

Die Banden bei  $700\text{ cm}^{-1}$ ,  $588\text{ cm}^{-1}$ ,  $532\text{ cm}^{-1}$  und  $391\text{ cm}^{-1}$  und die Linien bei  $706\text{ cm}^{-1}$ ,  $688\text{ cm}^{-1}$ ,  $587\text{ cm}^{-1}$ ,  $577\text{ cm}^{-1}$ ,  $550\text{ cm}^{-1}$ ,  $367\text{ cm}^{-1}$  und  $357\text{ cm}^{-1}$  zeigen Schwingungen des  $\text{AsF}_6^-$ -Anions von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ . Die Schwingungen des  $\text{SbF}_6^-$ -Anions treten bei  $664\text{ cm}^{-1}$  und  $584\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum sowie bei  $685\text{ cm}^{-1}$ ,  $656\text{ cm}^{-1}$ ,  $579\text{ cm}^{-1}$  und  $557\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum auf.



**Abbildung 4.1:** Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von  $[\text{H}_2\text{NC(OH)NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (a) und (f);  $[\text{H}_2\text{NC(OH)NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  (b) und (e);  $[\text{D}_2\text{NC(OD)ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (c) und (d); (a), (b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

**Tabelle 4.1:** Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>] und Intensitäten für [H<sub>2</sub>NC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (A= H,D) und [H<sub>2</sub>NC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

	[H <sub>2</sub> NC(OH)NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[D <sub>2</sub> NC(OD)ND <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>2</sub> NC(OH)NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [SbF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>2</sub> NC(OH)NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[D <sub>2</sub> NC(OD)ND <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Zuordnung
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc (IR/Raman)	calc (IR/Raman)	
-74-				2633 (4)			3682 (206/52)	2684 (113/27)	v(OA)
	3490 w		2507 s, br	2587 (5)	3469 vs, br	3468 (1)	3581 (175/29)	2656 (116/15)	v <sub>as</sub> (NA <sub>2</sub> )
		3483 (1)	(3381 vs, br)*	2456 (7)			3572 (93/23)	2649 (37/10)	v <sub>as</sub> (NA <sub>2</sub> )
	3398 vs, br	3408 (1)		2501 (18)	3389 vs, br	3395 (2)	3471 (51/136)	2514 (44/61)	v <sub>s</sub> (NA <sub>2</sub> )
				2435 (4)	3359 w	3300 (1)	3457 (313/1)	2500 (239/0.4)	v <sub>s</sub> (NA <sub>2</sub> )
	1693 s, br		1663 s, br		1660 s, br		1697 (515/1)	1652 (412/0.3)	v(CN) + δ(NA <sub>2</sub> )
	1555 m	1579 (6)	1546 m	1560 (2)	1566 m	1570 (2)	1635 (204/1)	1556 (277/1)	v(CO) + δ(NA <sub>2</sub> )
		1567 (8)				1550 (2)	1548 (98/2)	1222 (1/2)	δ(NA <sub>2</sub> )
			(1421 w)*	1235 (5)	1493 w, br		1538 (8/4)	1143 (25/1)	δ(NA <sub>2</sub> )
					1276 m				2x v(SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )
	1110 w		1105 w		1111 w	1102 (2)	1162 (152/3)	899 (14/10)	δ(COA)
				(963 (7))*			1072 (4/1)	937 (53/9)	δ(NA <sub>2</sub> )
	1016 m	1018 (87)	934 w, (1009 w)*	938 (30, br)	1015 s	1016 (40)	1017 (20/7)	878 (6/2)	δ(NA <sub>2</sub> )
			862 w (824 m)*				1000 (3/14)	775 (14/1)	δ(NA <sub>2</sub> )
			751 w		756 w		724 (2/0.1)	718 (19/0.1)	δ(NCN) <sub>oop</sub>
						671 (4)	601 (0.3/0.4)	435 (0.4/0.1)	δ(NA <sub>2</sub> ) <sub>oop</sub>
		515 (16)			509 w	506 (10)	530 (12/1)	460 (12/1)	δ(NCO)
	483 w			(484 (6))*			492 (431/0.5)	364 (253/0)	δ(NA <sub>2</sub> ) + δ(COA)
			(465 w)*		455 w		481 (1/1)	403 (0.2/0.6)	δ(NCN) <sub>ip</sub>
				433 (9)			473 (97/0.4)	358 (13/0.1)	δ(NA <sub>2</sub> )
							411 (25/0)	316 (8/0.2)	δ(NA <sub>2</sub> )
							172 (11/0.2)	123 (6/0)	δ(NA <sub>2</sub> ) + δ(COA)

---

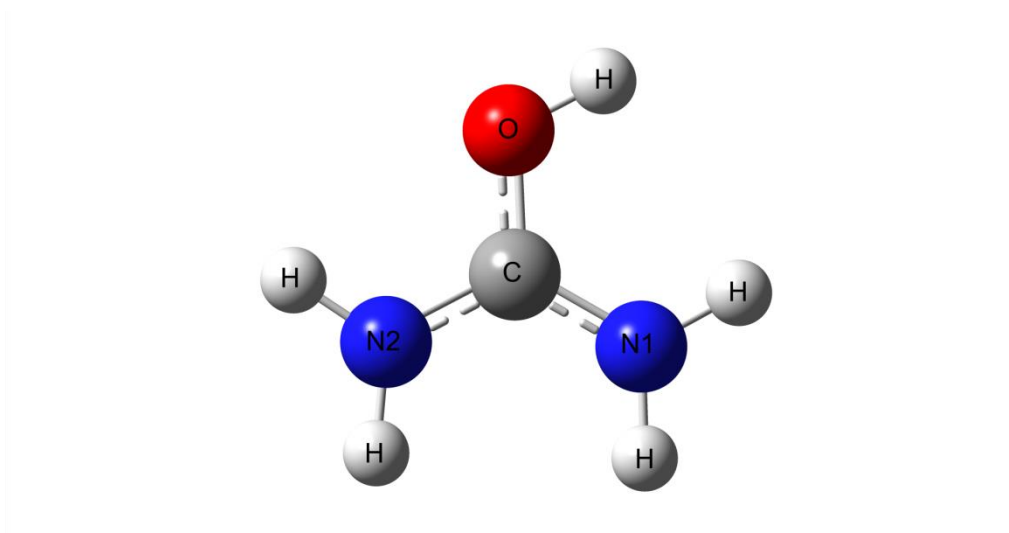
700 vs, br	706 (9)	701 s, br	707 (15)		685 (3)	} [MF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> ( M = As,Sb)
	688 (100)		688 (100)	664 s, br	656 (100)	
588 w	587 (10)		585 (9)	584 w	579 (7)	
	577 (9)		576 (15)		557 (5)	
	550 (6)					
532 w		519 m				
391 m	367 (19)	387 m	373 (18)		287 (15)	}
	357 (9)		363 (9)		278 (15)	

---

Berechnungen für [H<sub>2</sub>NC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [D<sub>2</sub>NC(OH)ND<sub>2</sub>]<sup>+</sup> mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F= 0.96, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å<sup>4</sup>/μ] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (\*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

### 3.4.1.2.2 Theoretische Berechnungen

Die Struktur von O-protonierten Harnstoff  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$  wurde theoretisch auf PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)-Niveau berechnet. Unterstützend für die Zuordnung der IR- und Raman-Spektren wurden zusätzlich zur Optimierung der Geometrie auch die Schwingungsfrequenzen für die Kationen  $[\text{H}_3\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$  und  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+$  in harmonischer Näherung kalkuliert. Die quantenchemisch berechnete Struktur ist in Abbildung 4.2 dargestellt.



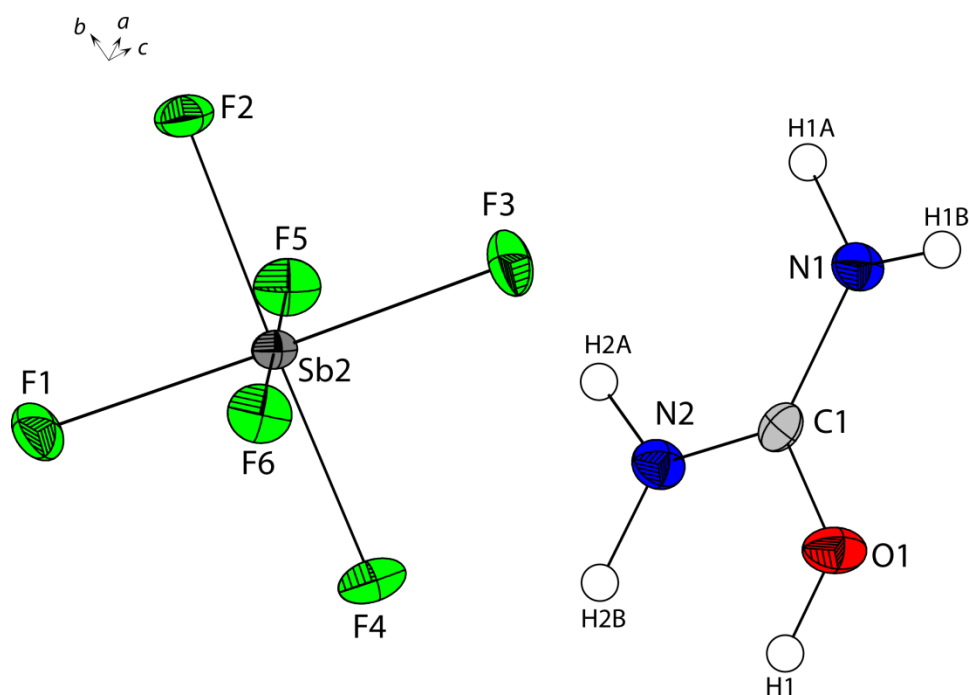
**Abbildung 4.2:** Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$  (PBE1PBE/6-311G(3df,3dp)).

Die berechneten Bindungsabstände  $d(\text{CO}) = 1.3011\text{\AA}$ ,  $d(\text{CN1}) = 1.3188\text{\AA}$  und  $d(\text{CN2}) = 1.3127\text{\AA}$  stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten der Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  überein (vgl. Abschnitt 3.4.1.2.3). Die beobachteten Schwingungsfrequenzen der CN- und CO-Valenzschwingungen stimmen ebenfalls sehr gut mit den theoretischen Werten überein. Für das deuterierte Kation  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+$  sind Abweichungen zwischen 50 und  $150\text{ cm}^{-1}$  bei ND- bzw. OD-Valenzschwingungen festzustellen. Diese sind wahrscheinlich auf Wasserstoffbrückenbindungen der Festkörperstruktur zurückzuführen.



### 3.4.1.2.3 Einkristallröntgenstruktur

Protonierter Harnstoff wurde als  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert. Die Verbindung  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 4.3 zeigt das Kation zusammen mit dem  $\text{SbF}_6^-$ -Anion. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung gibt Tabelle 4.5 an.



**Abbildung 4.3:**  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 4.2:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$

Bindungslängen [Å]			
C1-N1	1.321(1)	C1-O1	1.316(1)
C1-N2	1.313(1)	O1-H1	0.87(5)
Winkel [°]			
C1-O1-H1	109.0(3)	N1-C1-O1	115.4(1)
N1-C1-N2	123.3(2)	N2-C1-O1	121.4(1)

Das  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ -Kation hat eine CN1-Bindungslänge von 1.321(1)Å und eine CN1-Bindungslänge von 1.313(1)Å. Beide liegen damit im Bereich zwischen einer formalen CN-Einfachbindung (1.47Å) und CN-Doppelbindung (1.22Å).<sup>[20]</sup> Die CO-Bindungslänge beträgt 1.316(1)Å und nimmt ebenfalls eine Bindungslänge zwischen formaler Einfach- und Doppelbindung an.<sup>[20]</sup> Vergleicht man die Bindungslängen in  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  mit den Bindungslängen im Harnstoff, fällt auf, dass sich durch die Protonierung am Sauerstoff der Abstand d(CO) von 1.243(6)Å auf 1.3164(2)Å vergrößert, während sich der Abstand d(CN) von 1.351(7)Å auf d(CN1) = 1.3164(2)Å bzw. d(CN2) = 1.3131(2)Å verkleinert. Die quantenchemisch berechnete Struktur zeigt sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. In Tabelle 4.3 sind die Geometrieparameter aus der Einkristallröntgenstrukturbestimmung, der theoretischen Rechnung, sowie die Literaturwerte des Edukts zusammengestellt.

**Tabelle 4.3:** Vergleich der Geometrieparameter: Abstände (d) / Å und Winkel ( $\alpha$ ) / °.

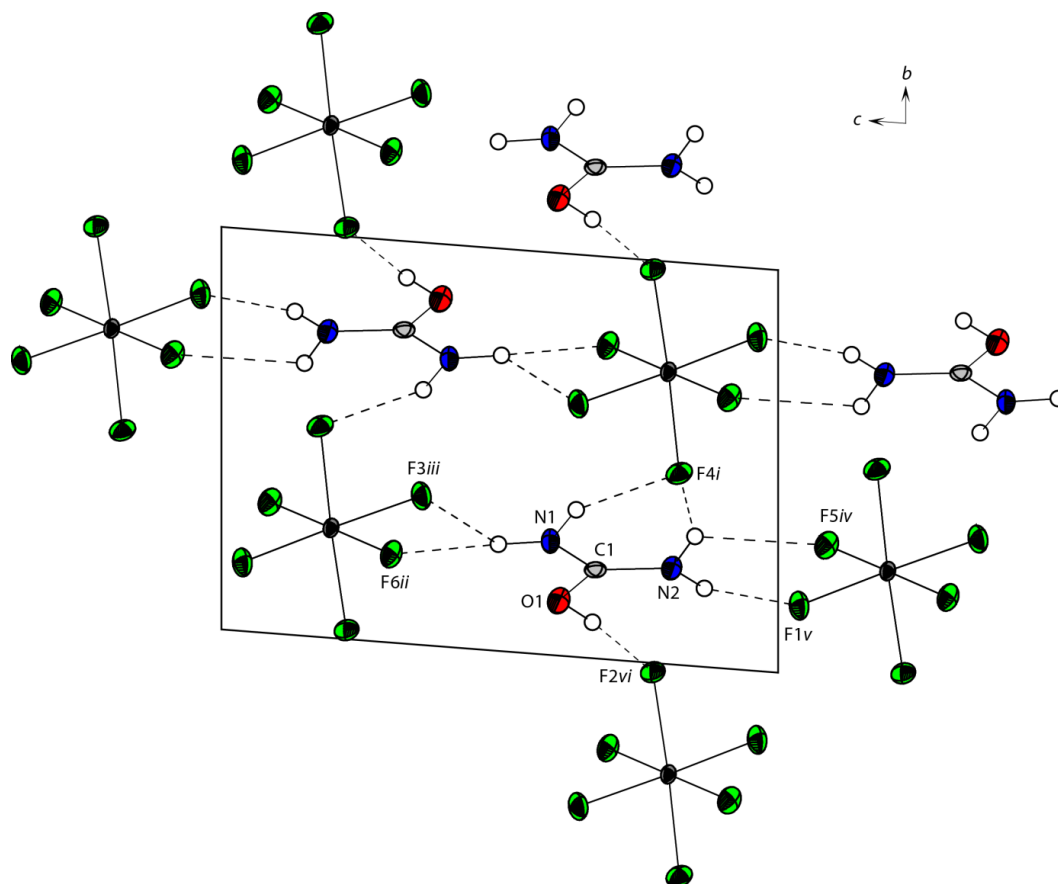
	$[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$	$[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$	$\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$
	exp.	PBE1PBE 6-311G(3df,3dp)	exp. <sup>[8]</sup>
d(O-H)	0.68(6)	0.9639	/
d(N1-H)	0.9006(1) / 1.0283(2)	1.0065 / 1.0071	0.988(20) / 0.995(7)
d(N2-H)	0.9760(2) / 0.8401(2)	1.0081 / 1.0057	0.988(20) / 0.995(7)
d(C-O)	1.3164(2)	1.3011	1.243(6)
d(C-N1)	1.3212(2)	1.3188	1.351(7)
d(C-N2)	1.3131(2)	1.31274	1.351(7)
$\alpha(\text{C-O-H})$	104(5)	114.7928	/
$\alpha(\text{C-N1-H})$	119.24(2) / 117.89(1)	118.8664 / 122.5440	119.8(9) / 118.1(10)
$\alpha(\text{H-N1-H})$	122.45(2)	118.5897	122.1*
$\alpha(\text{C-N2-H})$	122.50(1) / 120.91(2)	121.6449 / 121.4715	119.8(9) / 118.1(10)
$\alpha(\text{H-N2-H})$	113.10(2)	116.8836	122.1*
$\alpha(\text{O-C-N2})$	121.4(1)	122.2220	121.5(3)

\* = keine Angabe der Standardabweichung [8],

N1 und N2 liegen im Edukt sich auf symmetrieequivalenten Positionen.

Das drei-dimensionale Netzwerk wird durch Wasserstoffbrückenbindungen der Protonen an den Stickstoffatomen N1 und N2 sowie am Sauerstoff O1 aufgebaut. Die Struktur kann als

Kette von Ringen  $C_2^2(8)[R_1^2(4)][R_2^2(6)]^{[22]}$  entlang der  $c$ -Achse beschrieben werden. Ein vieratomiger Ring  $R_1^2(4)$  wird über die Wasserstoffbrücken N1-H1B...F6 und N1-H1B...F3 aufgebaut. Die Wasserstoffbrücken N2-H2B...F1 und N2-H2A...F5 führen zu einem zweiten Ring, welcher aus sechs Atomen besteht. Zusätzlich liegt entlang der  $b$ -Achse eine Kette aus Ringen  $C_2^2(8)[R_1^1(6)]$  vor. Die sechsatomige Ringstruktur  $R_2^1(6)$  entsteht durch die beiden Wasserstoffbrücken N1-H1A...F4 und N2-H2A...F4. Die entlang der  $b$ -Achse verlaufende Kette wird über die Wasserstoffbrückenbindung O1-H1...F2 des am Sauerstoff befindlichen Protons ausgebildet. Abbildung 4.4 zeigt einen größeren Ausschnitt aus der Kristallpackung. Wasserstoffbrückenbindungen sind darin als gestrichelte Linien gezeichnet. Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel gibt Tabelle 4.4 an.



**Abbildung 4.4:** Blick entlang der  $a$ -Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von  $[H_2NC(OH)NH_2]^+ [SbF_6]^-$ ; Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet. [Symmetrietransformationen:  $i = 1+x, y, z$ ;  $ii = 1-x, 1-y, 1-z$ ;  $iii = 2-x, 1-y, 1-z$ ;  $iv = 2-x, 1-y, -z$ ;  $v = 1-x, 1-y, -z$ ;  $vi = x, -1+y, z$ ].

**Tabelle 4.4:** Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von [H<sub>2</sub>NC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. [Symmetrietransformationen: *i* = 1+x, y, z; *ii* = 1-x, 1-y, 1-z; *iii* = 2-x, 1-y, 1-z; *iv* = 2-x, 1-y, -z; *v* = 1-x, 1-y, -z; *vi* = x, -1+y, z]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D-H...A)	<(D-H...A)
N1-H1A...F4 <i>i</i>	1.03	2.07(1)	2.984(1)	146.8
N1-H1B...F6 <i>ii</i>	0.90	2.09(1)	2.947(1)	157.4
N1-H1B...F3 <i>iii</i>	0.90	2.47(1)	2.974(1)	115.7
N2-H2A...F4 <i>i</i>	0.84	2.30(1)	3.000(1)	140.2
N2-H2A...F5 <i>iv</i>	0.84	2.35(1)	2.918(1)	125.1
N2-H2B...F1 <i>v</i>	0.98	1.97(1)	2.895(1)	158.4
O1-H1...F2 <i>vi</i>	0.86	1.75(5)	2.616(1)	174.0

### 3.4.1.3 Experimenteller Teil

#### Synthese von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid ( $\text{SbF}_5$ ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff ( $\text{HF}$ ; 3.00g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Harnstoff ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ; 60 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute.

#### Synthese von $[\text{A}_2\text{NC}(\text{OA})\text{NA}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid ( $\text{AsF}_5$ ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid ( $\text{AF}$ ,  $\text{A} = \text{H}, \text{D}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet bei Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Harnstoff ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , 60 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute.

**Tabelle 4.5:** Strukturdaten von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ 

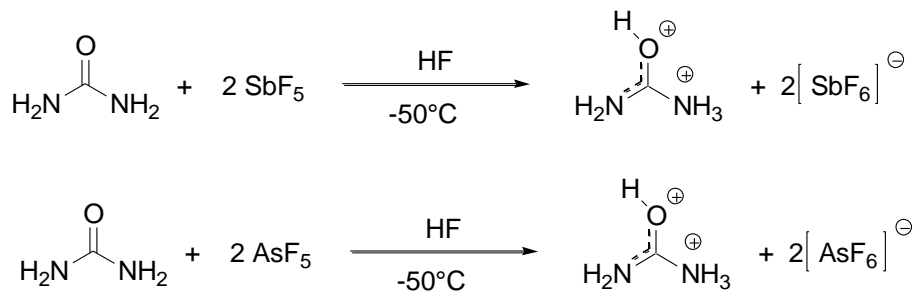
$[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$	
Summenformel	$\text{CH}_5\text{F}_6\text{N}_2\text{OSb}$
Molare Masse [g/mol]	296.82
Abmessungen [mm]	0.16 x 0.06 x 0.05
Kristallsystem	$P\bar{1}$
Raumgruppe	Triklin
$a$ [Å]	5.3020(3)
$b$ [Å]	7.0305(4)
$c$ [Å]	9.6460(5)
$\alpha$ [°]	84.555(5)
$\beta$ [°]	84.094(4)
$\gamma$ [°]	79.125(4)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	350.18(3)
$Z$	2
$d_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.815
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	4.007
$F(000)$ , e	276
$T$ [K]	100(2)
Indizierungsbereiche $h, k, l$	$-6 \leq h \leq +6$ $-8 \leq k \leq +8$ $-11 \leq l \leq +11$
gesammelte Reflexe	3236
unabhängige Reflexe	1369
$R_{\text{int}}$	0.0155
Parameter	74
$R(F)/wR(F^2)$ <sup>a</sup> (alle Daten)	0.0201/0.0479
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0336/0.1454
GoF ( $F^2$ ) <sup>c</sup>	1.089
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å <sup>3</sup> ]	0.824/ -1.038
Gerät	Oxford XCalibur

<sup>a)</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b)</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  und  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$  <sup>c)</sup>  $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$  ( $n$  = Anzahl der Reflexe;  $p$  = Gesamtzahl der Parameter).

### 3.4.2 N,O-diprotonierter Harnstoff $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb)

#### 3.4.2.1 Darstellung

Die Salze  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$  werden quantitativ aus Harnstoff in den Supersäuren HF/MF<sub>5</sub> (M = As, Sb) gebildet, wenn das Stoffmengenverhältnis Harnstoff zu Pnikogenpentafluorid 1 zu 2 beträgt. Die Bildung wird durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben:



Bei den Reaktionen wird Fluorwasserstoff im Überschuss als Lösungsmittel eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Es kristallisieren hydrolyseempfindliche Salze der N,O-diprotonierten Spezies  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$  aus, die bei einer Temperatur unterhalb von -40 °C stabil sind.

#### 3.4.2.2 Charakterisierung

##### 3.4.2.2.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

N,O-diprotonierter Harnstoff wurde mit Tieftemperatur-FT-IR- und Tieftemperatur-FT-Raman-Spektroskopie charakterisiert. Abbildung 4.5 zeigt Schwingungsspektren von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$ ,  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$  und  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$ . Für die Zuordnung der Schwingungen wurden die Dikationen  $[\text{H}_3\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^{2+}$  und  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_2]^{2+}$  quantenchemisch unterstützend berechnet. In Tabelle 4.6 ist die Zuordnung der experimentellen und theoretischen Schwingungsfrequenzen zusammengefasst.

Die IR-Spektren von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$  zeigen im Bereich zwischen  $3100 \text{ cm}^{-1}$  und  $3700 \text{ cm}^{-1}$  sehr intensive Banden. Im Unterschied zu den IR-Spektren des einfachprotonierten Harnstoffs werden für  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$  einzelne

Schwingungsmoden beobachtet. Die OH-Valenzschwingung tritt als Schulter bei  $3501\text{ cm}^{-1}$  auf und wird mit  $3613\text{ cm}^{-1}$  von der theoretischen Berechnung deutlich überschätzt. Die Banden der  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungen liegen bei  $3398\text{ cm}^{-1}$  (antisymmetrisch) bzw. bei  $3244\text{ cm}^{-1}$  (symmetrisch). Auch für die  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungen sind die berechneten Frequenzen mit  $\nu_{\text{as}} = 3496\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{s}} = 3373\text{ cm}^{-1}$  zu hoch. Die Berechnung zeigt zwei antisymmetrische NH-Steckschwingungen bei  $3315\text{ cm}^{-1}$  und  $3273\text{ cm}^{-1}$ , sowie eine symmetrische NH-Steckschwingung bei  $3226\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{NH}_3$ -Gruppe. Die beobachteten  $\text{NH}_3$ -Valenzschwingungsbanden überlagern, so dass es nicht möglich ist sie differenziert einzelnen Frequenzen zuzuordnen. Keine der Valenzschwingungen von OH-,  $\text{NH}_2$ - und der  $\text{NH}_3$ -Gruppe ist in den Raman-Spektren beobachtbar.

Die CN-Valenzschwingung wird bei  $1652\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{AsF}_6^-$ ) und  $1655\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SbF}_6^-$ ) registriert. Der berechnete Wert bei  $1817\text{ cm}^{-1}$  ist deutlich zu hoch. Die Differenz ist vermutlich auf Kopplung mit einer  $\text{NH}_2$ -Deformationsschwingung zurückzuführen, die in der berechneten Gasphasenstruktur weniger ausgeprägt ist als im realen Festkörper. Bei  $1015\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1014\text{ cm}^{-1}$  (Ra) tritt die CO-Valenzschwingung von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$  auf. In den Schwingungsspektren von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$  wird die CO-Valenzschwingung bei  $1015\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1016\text{ cm}^{-1}$  (Ra) detektiert. Die theoretisch berechnete Frequenz liegt bei  $1088\text{ cm}^{-1}$  über den experimentellen Werten. Die Schwingungsfrequenz liegt im Bereich einer isolierten CO-Einfachbindung.<sup>[19]</sup> Die Raman-Spektren von O-protoniertem und N,O-diprotoniertem Harnstoff lassen sich anhand der Deformationsschwingungen im Bereich um  $1500\text{ cm}^{-1}$  unterscheiden. Im N,O-diprotonierten Harnstoff beobachtet man ca.  $150\text{ cm}^{-1}$  breite, sich überlagernde Linien, wohingegen im O-protonierten Harnstoff einzelne Linien zu sehen sind. Der Grund ist, dass nur im N,O-diprotonierten Harnstoff neben den  $\text{NH}_2$ -Deformationsschwingungen auch  $\text{NH}_3$ -Deformationsschwingungen auftreten. Die Zuordnung der übrigen Deformationsschwingungen erfolgte durch Vergleich mit der theoretischen Rechnung.

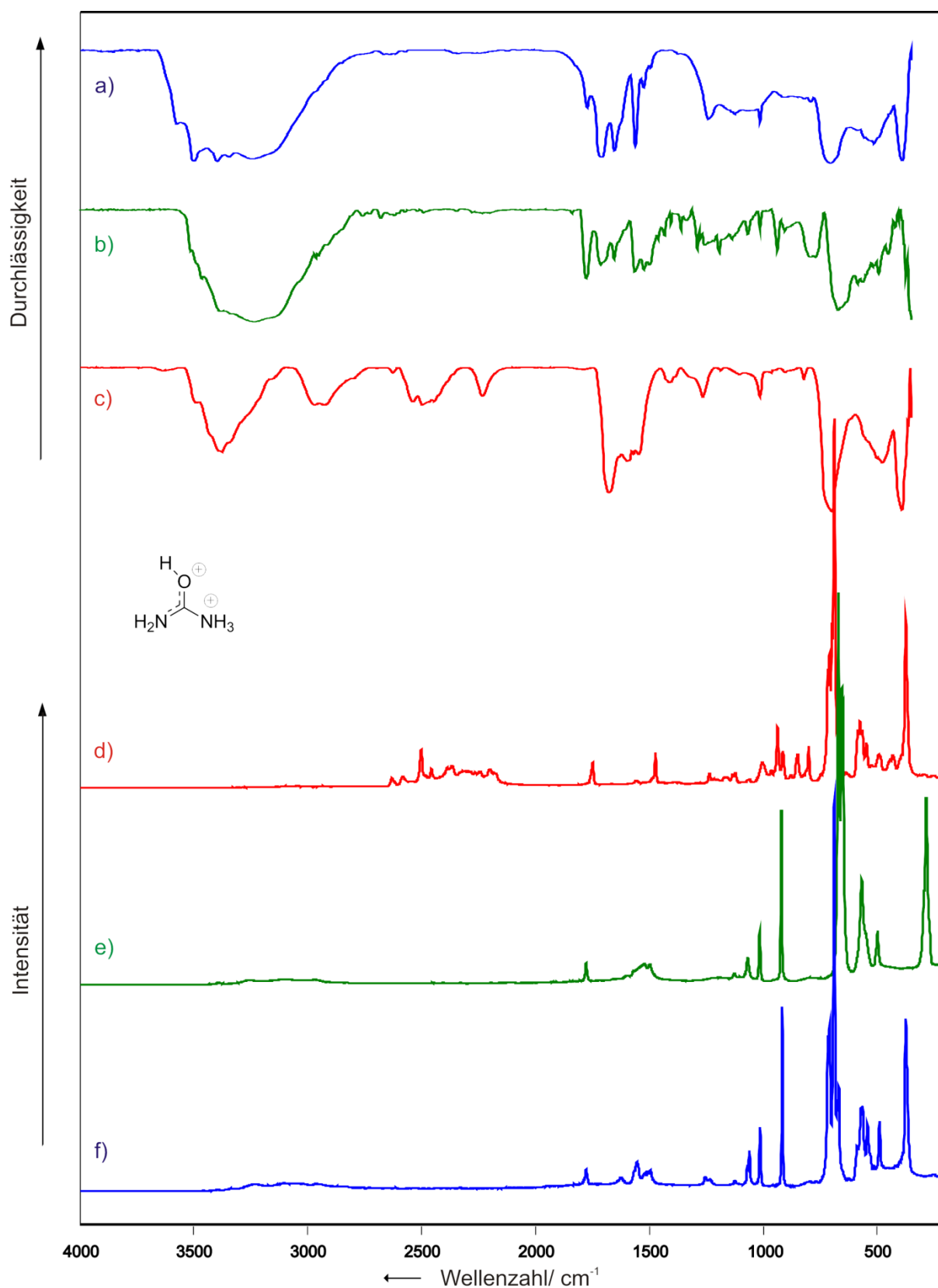
Die OD-Valenzschwingung von  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$  ist bei  $2626\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $2630\text{ cm}^{-1}$  (Ra) zu sehen. Die Schwingungsfrequenz stimmt damit sehr gut mit dem quantenchemisch berechneten Wert von  $2639\text{ cm}^{-1}$  überein. Die Zuordnung der ND-Valenzschwingungen der  $\text{ND}_2$ - und  $\text{ND}_3$ -Gruppe wird durch den unvollständigen H/D-Isotopenaustausch erschwert. Die antisymmetrische  $\text{ND}_2$ -Valenzschwingung ist bei  $2538\text{ cm}^{-1}$



(IR) und die symmetrische ND<sub>2</sub>-Valenzschwingung ist bei 2497 cm<sup>-1</sup> (IR) bzw. 2502 cm<sup>-1</sup> (Ra) zu beobachten.

Die symmetrische ND<sub>3</sub>-Valenzschwingung tritt bei 2366 cm<sup>-1</sup> (Ra) und 2232 cm<sup>-1</sup> (IR) auf. Die IR-Bande bei 2446 cm<sup>-1</sup> sowie die Raman-Linie bei 2456 cm<sup>-1</sup> zeigen die antisymmetrischen ND<sub>3</sub>-Valenzschwingungen. In den Schwingungsspektren von [D<sub>2</sub>NC(OD)ND<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 2[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> tritt die CN-Valenzschwingung bei 1678 cm<sup>-1</sup> (IR) und die CO-Valenzschwingung bei 1016 cm<sup>-1</sup> (IR) bzw. 1006 cm<sup>-1</sup> (Ra) auf. Vergleicht man die berechneten Frequenzen der CN-Valenzschwingungen von deuterierten (1775 cm<sup>-1</sup>) und protonierten Harnstoff (1817 cm<sup>-1</sup>), erwartet man in Folge der Deuterierung eine Rotverschiebung der ν(CN)-Bande. Die experimentellen Frequenzen zeigen jedoch eine Blauverschiebung um 26 cm<sup>-1</sup>. Auch die CO-Valenzschwingung wird im deuterierten Harnstoff um 157 cm<sup>-1</sup> rotverschoben zur CO-Valenzschwingung im protonierten Harnstoff berechnet. Man beobachtet jedoch nahezu keine Verschiebung der ν(CO)-Bande.

Die IR-Banden bei 706 cm<sup>-1</sup>, 513 cm<sup>-1</sup> und 390 cm<sup>-1</sup> sowie die Linien bei 709 cm<sup>-1</sup>, 689 cm<sup>-1</sup>, 571 cm<sup>-1</sup> und 374 cm<sup>-1</sup> sind Schwingungen der AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anionen. Die Schwingungen der SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anionen werden im Raman-Spektrum bei 670 cm<sup>-1</sup>, 655 cm<sup>-1</sup>, 568 cm<sup>-1</sup>, 285 cm<sup>-1</sup> und im IR-Spektrum bei 668 cm<sup>-1</sup> beobachtet.



**Abbildung 4.5:** Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von  $[H_2NC(OH)NH_3]^{2+} 2[AsF_6]^-$  (a) und (f);  $[H_2NC(OH)NH_3]^{2+} 2[SbF_6]^-$  (b) und (e);  $[D_2NC(OD)ND_3]^{2+} 2[AsF_6]^-$  (c) und (d); (a),(b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

**Tabelle 4.6:** Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>] und Intensitäten für [H<sub>2</sub>NC(OH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 2[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (A= H,D) und [H<sub>2</sub>NC(OH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 2[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

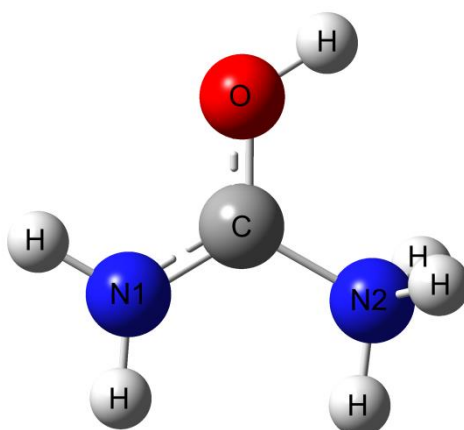
[H <sub>2</sub> NC(OH)NH <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 2[AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[D <sub>2</sub> NC(OD)ND <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 2[AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>2</sub> NC(OH)NH <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 2[SbF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>2</sub> NC(OH)NH <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	[D <sub>2</sub> NC(OD)ND <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc (IR/Raman)	calc (IR/Raman)	
3501 w,br		2626 w	2630 (2)			3613 (449/55)	2639 (241/27)	v(OA)
3398 vs, br		2538 m	(2582 (6))*			3496 (299/25)	2591 (184/10)	v <sub>as</sub> (NA <sub>2</sub> )
3244 w, br		2497 m (3376 s)*	2502 (11)	3234 vs,br		3373 (384/66)	2452 (304/27)	v <sub>s</sub> (NA <sub>2</sub> )
			2456 (5)			3315 (159/18)	2444 (49/9)	v <sub>as</sub> (NA <sub>3</sub> )
		2446 m (2927 m)*				3273 (250/21)	2413 (123/11)	v <sub>as</sub> (NA <sub>3</sub> )
		2232 w	2366 (6)			3226 (227/63)	2315 (125/31)	v <sub>s</sub> (NA <sub>3</sub> )
1774 w	1778 (6)		(1749 (7))*	1776 w	1778 (6)			δ(NA <sub>2</sub> )
1710 s, br				1712 w				δ(NA <sub>2</sub> )
1652 m		1678 s, br		1655 w		1817 (328/2)	1775 (280/4)	v(CN) + δ(NA <sub>2</sub> )
	1625 (4)	(1597 w)*	937 (17)					δ(NA <sub>2</sub> ) vgl.[20]
1561 s	1556 (7)	(1571 w)*	1236 (4)	1562 w		1611 (73/0.4)	919 (12/6)	δ(NA <sub>2</sub> )
1526 w					1523 (5)	1585 (61/3)	1138 (23/1)	δ(NA <sub>3</sub> )
			1122 (4)			1570 (75/5)	1201 (51/1)	δ(NA <sub>2</sub> ) + δ(NA <sub>3</sub> )
	1495 (6)		1473 (10)			1526 (206/3)	1147 (37/2)	δ(NA <sub>3</sub> )
1243 w	1254 (4)	1266 w		1287 w		1453 (112/11)	1448 (160/9)	v(CN)
		1186 w		1197 w				δ(NA <sub>2</sub> ) vgl. [20]
1127 w					1127 (3)	1113 (85/7)	767 (74/1)	δ(COA) + δ(NA <sub>2</sub> )
	1061 (10)			1066 w	1068 (7)	1103 (29/0)	1130 (29/2)	δ(NA <sub>3</sub> )
1015 m	1014 (16)	1016 w	1006 (7)	1015 w	1016 (14)	1088 (65/0.5)	931 (12/6)	v(CO)+ δ(NA <sub>2</sub> )
	916 (47)		914 (10)	935 w	920 (45)	1013 (116/1)	868 (45/3)	δ(COA)
791 w		822 w	848 (9) 801(12)	795 w				δ(NA <sub>2</sub> )*
			801 (12)					δ(NA <sub>2</sub> )*
	717 (40)		(717 (32))*			835 (7/8)	738 (0.2/5)	δ(CNH)
	675 (23)		433 (9) (671(31))*			800 (150/0.1)	641 (48/0.4)	δ(NA <sub>2</sub> )
	564 (22)		565 (16)	562 w		696 (122/0)	425 (3/1)	δ(COA)
	542 (17)		547 (12)			554 (0.2/1)	542 (71/0.1)	δ(NCN)
	490 (18)		493 (9)	491 w	499 (14)	526 (10/1)	453 (9/1)	δ(NCO)
	211 (6)					458 (1/2)	391 (0.2/1)	δ(NCN)
	148 (13)				132 (22)	356 (97/1)	270 (59/0.1)	δ(COA)
						109 (2/0.1)	78 (1/0.2)	δ(NA <sub>3</sub> )

706 s	709 (42)		710 (37)			} [MF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> ( M = As, Sb)
	689 (100)	698 vs	698 (45)	668 m	670 (100)	
513 m	571 (21)		688 (100)		655 (76)	
390 s			575 (18)		568 (27)	
	374 (44)	476 m				
			373 (46)		285 (48)	

Berechnungen für [H<sub>2</sub>NC(OH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> und [D<sub>2</sub>NC(OH)ND<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F= 0.96, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å<sup>4</sup>/μ] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (\*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet vgl. [20]

### 3.4.2.2 Theoretische Berechnungen

Die Struktur des freien Dikations von N,O-diprotoniertem Harnstoff  $[\text{H}_2\text{N}(\text{COH})\text{NH}_3]^{2+}$  wurde quantenchemisch mit der DFT-Methode PBE1PBE und dem Basissatz 6-311G(3df,3dp) berechnet. Unterstützend für die Auswertung der Schwingungsspektren wurden in harmonischer Näherung die Schwingungsfrequenzen (einschließlich ihrer Raman- und IR-Aktivität) der beiden Dikationen  $[\text{H}_2\text{N}(\text{COH})\text{NH}_3]^{2+}$  und  $[\text{D}_2\text{N}(\text{COD})\text{ND}_3]^{2+}$  berechnet. Die berechnete Struktur von N,O-diprotoniertem Harnstoff zeigt Abbildung 4.6.

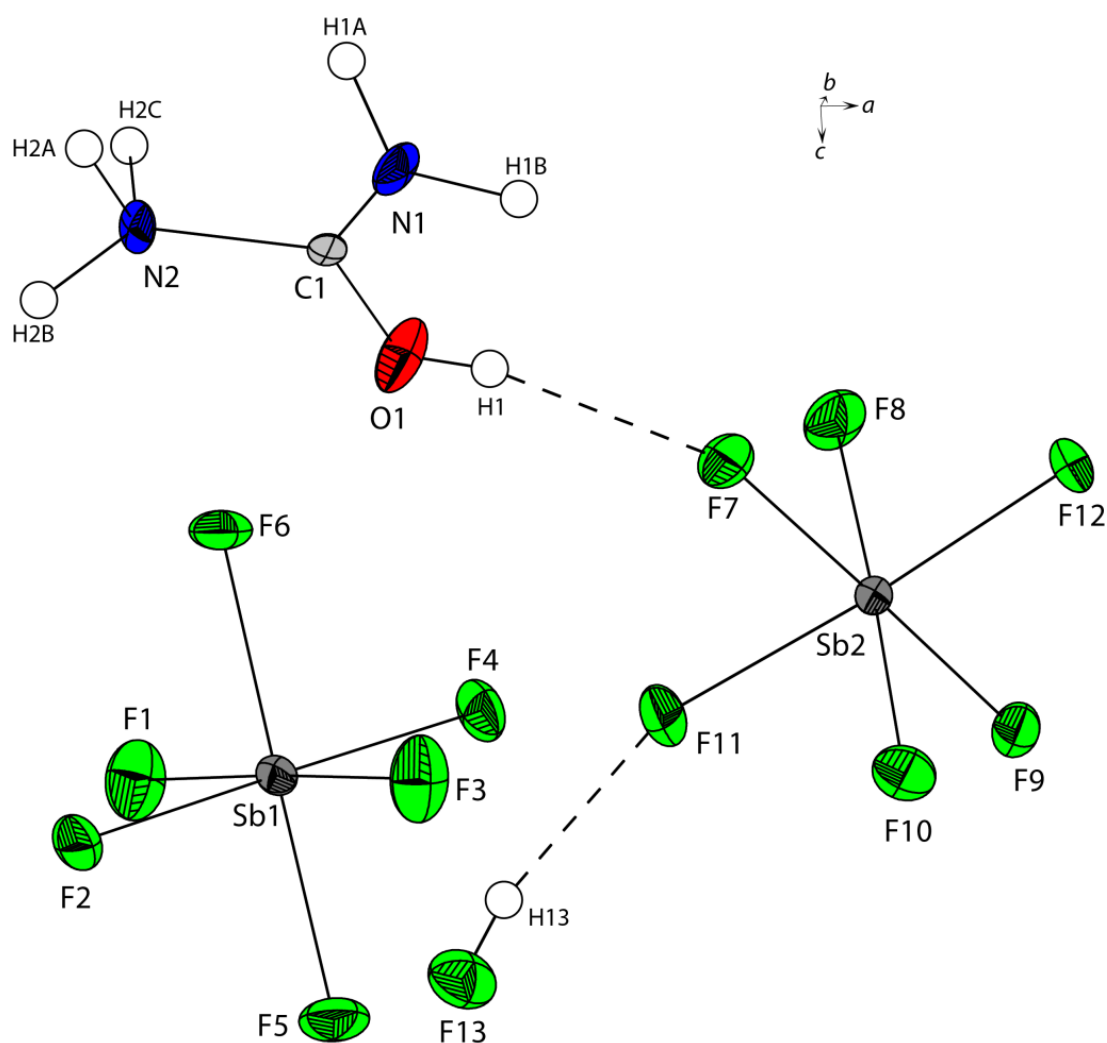


**Abbildung 4.6:** Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations  $[\text{H}_2\text{N}(\text{COH})\text{NH}_3]^{2+}$  (PBE1PBE/6-311G(3df,3dp)).

Der CO-Abstand wird mit 1.2639 berechnet. Die beiden CN-Abstände liegen bei  $d(\text{CN1}) = 1.2820\text{\AA}$  und  $d(\text{CN2}) = 1.4747\text{\AA}$ . Die Bindungswinkel  $\alpha(\text{O-C-N1})$ ,  $\alpha(\text{O-C-N2})$  und  $\alpha(\text{N1-C-N2})$  um das Kohlenstoffatom werden alle bei  $120\pm 1^\circ$  berechnet, was die planare Struktur der Gerüst-atome widerspiegelt.

### 3.4.2.2.3 Einkristallröntgenstruktur

Die Verbindung  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$  kristallisiert aus Fluorwasserstoff in der orthorhombischen Raumgruppe  $P212121$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 4.11 wiedergegeben. Abbildung 4.7 zeigt einen Ausschnitt der Struktur. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Alle SbF-Bindungslängen liegen zwischen  $1.858(1)\text{\AA}$  und  $1.892(1)\text{\AA}$  und sind im normalen Bereich für  $\text{SbF}_6^-$ -Anionen.

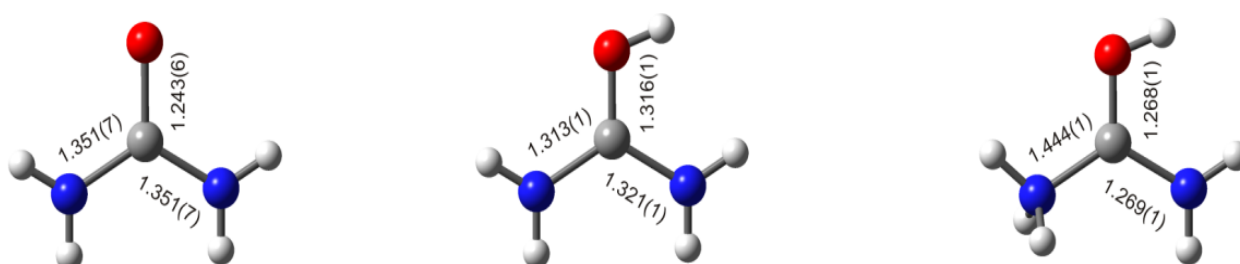


**Abbildung 4.7:**  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$ , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet.

**Tabelle 4.7:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$ .

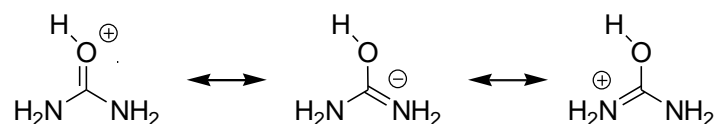
Bindungslängen [Å]			
C1-N1	1.269(1)	Sb1-F6	1.880(1)
C1-N2	1.444(1)	Sb2-F7	1.887(1)
C1-O1	1.268(1)	Sb2-F8	1.875(1)
Sb1-F1	1.868(1)	Sb2-F9	1.858(1)
Sb1-F2	1.878(1)	Sb2-F10	1.881(1)
Sb1-F3	1.892(1)	Sb2-F11	1.888(1)
Sb1-F4	1.873(1)	Sb2-F12	1.870(1)
Sb1-F5	1.879(1)		
Winkel [°]			
N1-C1-N2	119.5(1)	O1-C1-N2	111.2(1)
O1-C1-N1	129.2(1)		

Im  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+}$ -Dikation wird ein CO-Abstand von 1.269(1)Å beobachtet. Der CO-Abstand ist damit kleiner als im O-protonieren Harnstoff  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  mit 1.316(1)Å und größer als im Harnstoff mit 1.243(6)Å. Der CN1-Bindungsabstand (NH<sub>2</sub>-Gruppe) wird mit 1.269(1)Å bestimmt. Die CN1-Bindung ist damit kürzer als im O-protonieren Harnstoff mit 1.321(1)Å und kürzer als im Edukt mit 1.351(7)Å. Der CN2-Bindungsabstand (NH<sub>3</sub>-Gruppe) ist mit 1.444(1)Å deutlich länger als die CN1-Bindung. Im Edukt haben beide CN-Abstände, bedingt durch die Symmetrie, die gleiche Länge von 1.151(7)Å. Die verschiedenen CO- und CN-Bindungslängen von Harnstoff, O-protoniertem Harnstoff und N,O-diprotoniertem Harnstoff sind in Abbildung 4.8 zusammengefasst.



**Abbildung 4.8:** Vergleich der CO- und CN-Bindungslängen (Å) von Harnstoff (links), O-protonierter Harnstoff (Mitte), N,O-diprotonierter Harnstoff (rechts).

Es fällt auf, dass die größte CO-Bindungslänge im O-protonierten Harnstoff zu finden ist. Die CO-Bindung ist länger als im neutralen Harnstoffmolekül, was durch die zusätzliche OH-Bindung im Kation erklärt wird. Im Unterschied zum Dikation des N,O-diprotonierten Harnstoffs nehmen aber beide CN-Bindungen an einer Resonanzstabilisierung teil:



Durch die Protonierung am Stickstoff bildet sich eine NH<sub>3</sub>-Gruppe, so dass das Elektronenpaar am Stickstoff nicht mehr an der Resonanzstabilisierung teilnehmen kann. Somit ist die Resonanz auf die zweite CN-Bindung und die CO-Bindung beschränkt, wodurch die verkürzten Abstände für diese Bindungen resultieren. Die Geometrieparameter der quantenchemisch berechneten Struktur stimmen sehr gut mit den experimentellen Bindungslängen und -winkeln überein. In Tabelle 4.8 sind die Geometrieparameter der Einkristallröntgenstrukturanalyse, der quantenchemischen Rechnung sowie die Literaturwerte des Edukts zusammengefasst.

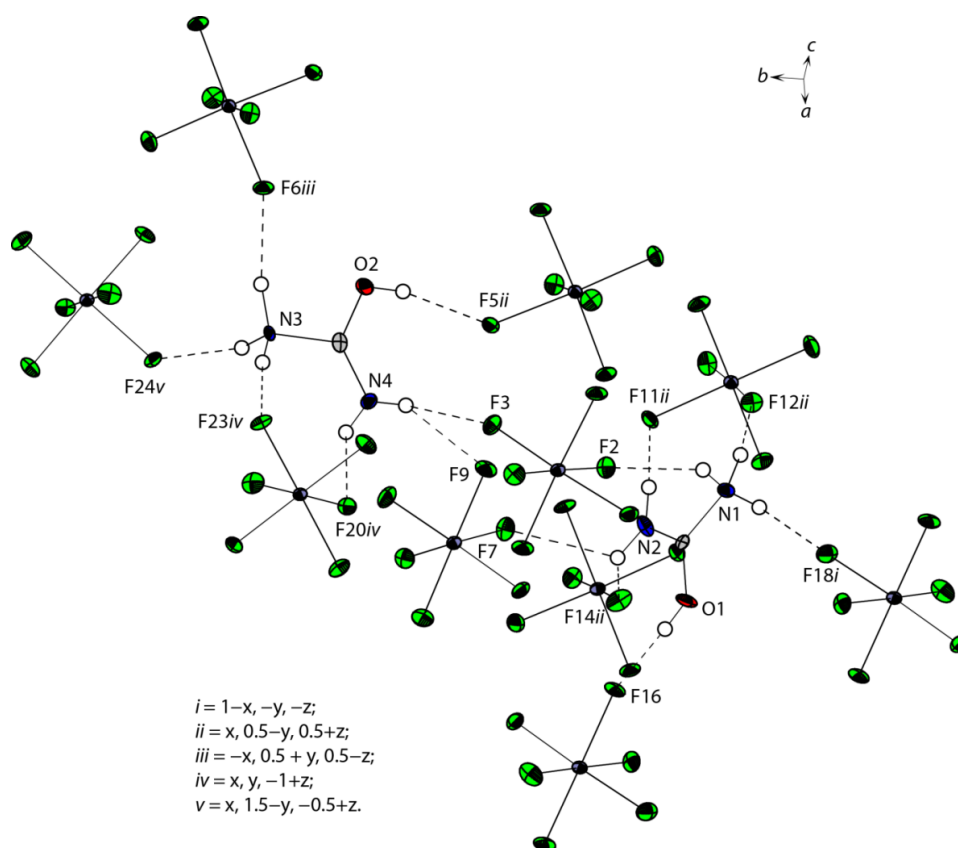
**Tabelle 4.8:** Vergleich der Geometrieparameter: Abstände (d) / Å und Winkel (a) / °.

	[H <sub>2</sub> N(COH)NH <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 2[SbF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> • HF exp.	[H <sub>2</sub> N(COH)NH <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> PBE1PBE 6-311G(3df,3dp)	H <sub>2</sub> N(COH)NH <sub>2</sub> exp. <sup>[8]</sup>
d(O-H)	0.6804(2)	0.9747	/
d(N1-H)	0.9438(2) / 0.9409(2)	1.0242 / 1.0174	0.988(20) / 0.995(7)
d(N2-H)	0.9487(2) / 0.9477(2) / 0.9454(2)	1.0316 / 1.0359/ 1.0359	0.988(20) / 0.995(7)
d(C-O)	1.2681(3)	1.2639	1.243(6)
d(C-N1)	1.2694(3)	1.2820	1.351(7)
d(C-N2)	1.4443(3)	1.4747	1.351(7)
a(C-O-H1)	111.88(2)	122.2509	/
a(C1-N1-H1)	109.43(2) / 121.69(2)	118.7070 / 124.9510	119.8(9) / 118.1(10)
a(H-N1-H)	123.46(2)	116.3419	122.1*
a(C-N2-H)	128.78(2) / 106.89(2) / 110.00(2)	113.2771 / 111.0108 /111.0008	119.8(9) / 118.1(10)
a(H-N2-H)	122.04(2) / 95.94(2) / 80.74(1)	106.8405 / 107.5789 / 106.8384	122.1*
a(O-C-N1)	129.22(2)	120.9743	121.5(3)
a(O-C-N2)	111.23(2)	119.81910	121.5(3)
a(N1-C-N2)	119.54(2)	119.2066	117.0(4)

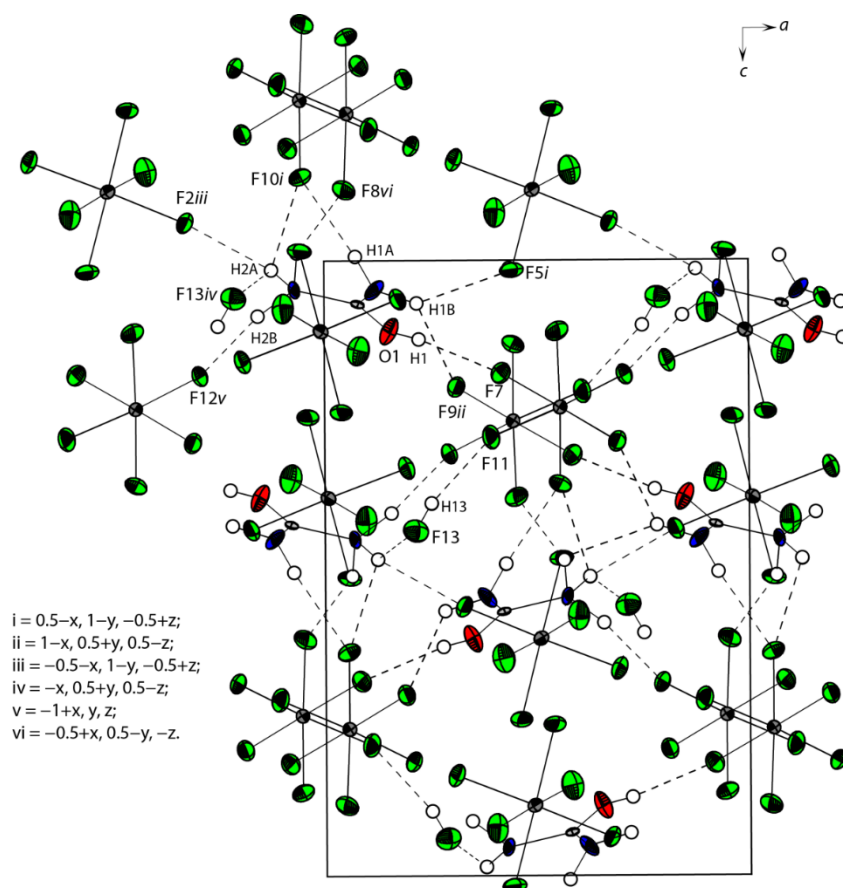
Bezeichnung der Stickstoffatome: N1: NH<sub>2</sub>-Gruppe; N2: NH<sub>3</sub>-Gruppe.



Im Kristall von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$  werden die Ionen durch ein dreidimensionales Netzwerk von  $\text{N-H}\cdots\text{F}$ ,  $\text{O-H}\cdots\text{F}$  und  $\text{F-H}\cdots\text{F}$  Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen eine Ansicht aus unterschiedlichen Blickrichtungen. Entlang der  $b$ -Achse bildet sich eine zick-zack förmige Kette („Kette aus Ringen“  $C_2^2(8)[R_1^2(6)]^{[22]}$ , bei der die Wasserstoffbrücken  $\text{N1-H1A}\cdots\text{F10}$ ,  $\text{N2-H2A}\cdots\text{F10}$  und  $\text{N2-H2C}\cdots\text{F8}$  involviert sind [ $\text{N}\cdots\text{F} = 2.863(1) \text{ \AA}$ ,  $3.023(1) \text{ \AA}$  und  $2.673(1)^\circ \text{ \AA}$ ]. Parallel dazu verläuft eine weitere Kette helixartig entlang der  $b$ -Achse [ $C_3^3(8)$ ], welche durch die Wasserstoffbrücken  $\text{N2-H2B}\cdots\text{F12}$ ,  $\text{N2-H2A}\cdots\text{F13}$  und  $\text{F13-H13}\cdots\text{F11}$  [ $\text{N}\cdots\text{F} = 2.729(1) \text{ \AA}$ ,  $2.763(1) \text{ \AA}$  und  $\text{F}\cdots\text{F} = 2.547(1)^\circ \text{ \AA}$ ] gebildet wird. Zwei weitere Ketten verlaufen entlang der  $a$ -Achse [ $C_2^2(8)$ ]. Eine wird durch die Wasserstoffbrücken  $\text{O1-H1}\cdots\text{F7}$  und  $\text{N1-H1B}\cdots\text{F9}$  [ $\text{O}\cdots\text{F} = 2.529(1) \text{ \AA}$  und  $\text{N}\cdots\text{F} = 2.761(1) \text{ \AA}$ ] die andere durch  $\text{N1-H1B}\cdots\text{F5}$  und  $\text{N2-H2A}\cdots\text{F2}$  [ $\text{N}\cdots\text{F} = 2.954(1) \text{ \AA}$  und  $2.704(1) \text{ \AA}$ ] gebildet. Angaben über Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel gibt Tabelle 4.10 an.



**Abbildung 4.9:**  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$ , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet. [Symmetrietransformationen:  $i = 1-x, -y, -z$ ;  $ii = x, 0.5-y, 0.5+z$ ;  $iii = -x, 0.5+y, 0.5-z$ ;  $iv = x, y, -1+z$ ;  $v = x, 1.5-y, -0.5+z$ ].



**Abbildung 4.10:** Blick entlang der *a*-Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$ ; Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet.

[Symmetrietransformationen:  $i = 1 - x, -y, -z$ ;  $ii = x, 0.5 - y, 0.5 + z$ ;  $iii = -x, 0.5 + y, 0.5 - z$ ;  $iv = x, y, -1 + z$ ;  $v = x, 1.5 - y, -0.5 + z$ ].

**Tabelle 4.10:** Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$ ; [Symmetrietransformationen:  $i = 1 - x, -y, -z$ ;  $ii = x, 0.5 - y, 0.5 + z$ ;  $iii = -x, 0.5 + y, 0.5 - z$ ;  $iv = x, y, -1 + z$ ;  $v = x, 1.5 - y, -0.5 + z$ ].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D-H...A)	<(D-H...A)
O1-H1...F16	0.74	1.89	2.607	164.8
N1-H1A...F18i	0.80	2.03	2.809	166.1
N1-H1B...F12ii	1.07	1.77	2.827	169.9
N1-H1C...F2	0.87	2.07	2.804	142.0
N2-H2A...F14ii	0.89	2.11	2.768	130.2
N2-H2A...F7	0.89	2.29	2.837	119.7
N2-H2B...F11ii	0.83	2.09	2.859	153.6
O2-H2...F5ii	0.82	1.81	2.585	157.4
N3-H3A...F6iii	0.97	1.86	2.812	168.8
N3-H3B...F23iv	1.16	1.17	2.848	164.8
N3-H3C...F24v	0.79	1.99	2.748	161.1
N4-H4A...F9	0.72	2.27	2.889	144.5
N4-H4A...F3	0.72	2.30	2.793	126.4
N4-H4B...F20iv	0.80	2.15	2.819	140.9

### 3.4.2.3 Experimenteller Teil

#### Synthese von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid ( $\text{SbF}_5$ ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff ( $\text{HF}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 0.50 mmol Harnstoff ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ; 60 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  beständig sind.

#### Synthese von $[\text{A}_2\text{NC}(\text{OA})\text{NA}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid ( $\text{AsF}_5$ ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid ( $\text{AF}$ ,  $\text{A} = \text{H}, \text{D}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet bei Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 0.50 mmol Harnstoff ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , 60 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  beständig sind.

**Tabelle 4.11:** Strukturdaten von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$ 

$[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- [\text{HF}]$	
Summenformel	$\text{CH}_7\text{F}_{13}\text{N}_2\text{OSb}_2$
Molare Masse [g/mol]	553.59
Abmessungen [mm]	0.2 x 0.07 x 0.05
Kristallsystem	$P212121$
Raumgruppe	orthorhombisch
$a$ [Å]	8.9742(5)
$b$ [Å]	10.1036(5)
$c$ [Å]	12.9746(6)
$\alpha$ [°]	90.0
$\beta$ [°]	90.0
$\gamma$ [°]	90.0
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1176.43(10)
$Z$	4
$d_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	3.126
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	4.759
$F(000)$ , e	1016
$T$ [K]	100(2)
Indizierungsbereiche $h, k, l$	$-11 \leq h \leq +12$ $-14 \leq k \leq +14$ $-18 \leq l \leq +16$
gesammelte Reflexe	8212
unabhängige Reflexe	3374
$R_{\text{int}}$	0.0385
Parameter	118
$R(F)/wR(F^2)$ <sup>a</sup> (alle Daten)	0.0360/0.0352
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0061/0.0
GoF ( $F^2$ ) <sup>c</sup>	0.840
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å <sup>3</sup> ]	0.908/-1.072
Gerät	Oxford XCalibur

<sup>a)</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b)</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  und  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$  <sup>c)</sup>  $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$  ( $n$  = Anzahl der Reflexe;  $p$  = Gesamtzahl der Parameter)

### 3.4.3 Fazit

Bei der Umsetzung von Harnstoff in den Supersäuren HF/SbF<sub>5</sub> und AF/AsF<sub>5</sub> (A = H; D) hängt das Reaktionsprodukt vom stöchiometrischen Verhältnis Harnstoff zu Pnikogenpentafluorid ab. Setzt man identische Stoffmengen von Harnstoff und Pnikogenpentafluorid ein, erhält man die hydrolyseempfindlichen Salze von O-protoniertem Harnstoff ([H<sub>2</sub>NC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [H<sub>2</sub>NC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>). Erhöht man den Anteil von Pnikogenpentafluorid, bildet sich bei einem Verhältnis von 1 zu 2 das Dikation von N,O-diprotoniertem Harnstoff. Auf diese Weise wurden die Salze [H<sub>3</sub>NC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 2[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [H<sub>3</sub>NC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 2[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> erhalten. Alle Verbindungen wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Besonders herauszustellen ist das Dikation, von dem trotz der hohen thermischen Instabilität (-40°C), auch eine röntgenographische Aufklärung der Struktur gelang. Zum Vergleich wurden die freien Kationen [A<sub>2</sub>NC(OA)NA<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [A<sub>3</sub>NC(OA)NA<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (A = H; D) quantenchemisch auf PBE1PBE/6-311G(3df,pd)-Niveau berechnet. Hinweise auf das Vorliegen eines triprotonierten Harnstoffs konnten auch bei weiterer Erhöhung des Verhältnisses von Harnstoff zu Pnikogenpentafluorid (bis 1 zu 25) nicht gefunden werden. Die hygroskopischen Salze des O-protonierten Harnstoffs sind bei Raumtemperatur beständig. Die Salze des N,O-diprotonierten Harnstoffs sind stark hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb von -40°C stabil.

### 3.4.4 Literatur

- [1] Cohen P. S., Cohen S. M., *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 883–886.
- [2] Liebig J., Wöhler F., *Ann. Phys. Chem.* **1830**, 96, 369–400.
- [3] Vollhardt K. P. C., Schore N. E., *Organische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, 4. Auflage **2005**, Weinheim.
- [4] Falbe J., Regitz M., *Römpch Chemie Lexikon*, Band 2, Georg Thieme Verlag, 9. erweiterte und neu bearbeitete Auflage **1990**, Stuttgart – New York.
- [5] Keller W. E., *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1003–1004.
- [6] Waldron D., Badger R. M., *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 566–567.
- [7] Pryor A. W., Sanger P. L., *Acta Cryst.* **1970**, A26, 543–558.
- [8] Worsham J. E., Levi H. A., Peterson S. W., *Acta Cryst.* **1957**, 10, 319–323
- [9] Estiu G., Merz Jr. K. M., *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 10263–10274.
- [10] Karplus P. A., Pearson M. A., Hausinger R. P., *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 330–337.
- [11] Spinner E., *Spectrochim. Acta* **1959**, 15, 95–109.
- [12] Janssen M. J., *Spectrochim. Acta* **1961**, 17, 475–485.
- [13] Harkema S., Feil D., *Acta Cryst. B* **1969**, 25, 589–591.
- [14] Sundera-Rao R. V. G., Turley J. K., Perpinsky R., *Acta Cryst.* **1957**, 10, 435–436.
- [15] Valentine B., Amour T. E. St., Fiat D., *Magn. Reson. Chem.* **1984**, 22, 697–700.
- [16] Olah A. G., White A. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6087–6091.
- [17] Rasul G., Prakash G.K.S., Olah, G. A., *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2552–2556.
- [18] Olah A. G., Prakash G.K.S., Rasul G., *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 7895–7899.
- [19] Weidlein J., Müller U., Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, 2. Auflage **1988**, Stuttgart – New York.
- [20] Holleman A. F., Wiberg E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin – New York, **2007**.
- [21] Grdadolnik J., Maréchal Y., *J. Molec. Struc.* **2002**, 615, 177–189.
- [22] J. Berstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1555–1573.

### 3.5 Protonierter Thioharnstoff

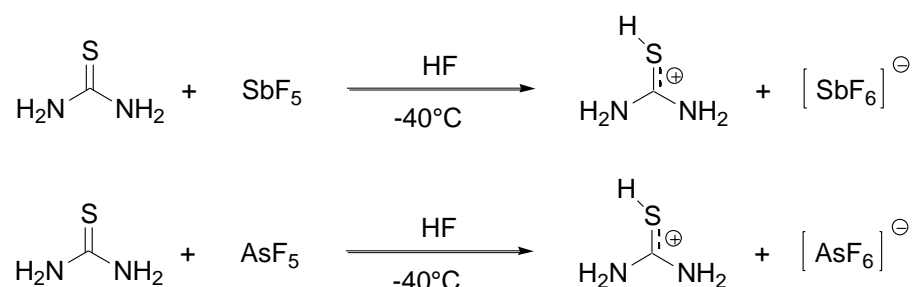


Thioharnstoff ist eines der einfachsten Moleküle mit einer Thiocarbonyl- und Aminogruppe. Schon Mitte des 19ten Jahrhunderts war bekannt, dass Thioharnstoff mit Mineralsäuren, wie z.B. Salpetersäure, Verbindungen in einem Äquivalentverhältnis von 1:1 eingeht.<sup>[1]</sup> Etwa ein Jahrhundert später veröffentlichte *Spinner* IR-spektroskopische Messungen an Thioharnstoffsalzen und interpretierte daraus fälschlicherweise, dass eine N-protonierte Spezies des Typs  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NH}_3]^+$  als Kation vorliegt.<sup>[2]</sup> Darauf folgende NMR-Studien<sup>[3]</sup>, sowie die 1967 von *Feil* und *Song Loong* veröffentlichte Einkristallröntgenstruktur von Thioharnstoffnitrat<sup>[4]</sup>, zeigten jedoch eine Protonierung am Schwefel. Die erste Untersuchung von Thioharnstoff in Supersäuren wurde von *Olah* durchgeführt.<sup>[5,6]</sup> Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von Thioharnstoff in Fluorsulfonsäure, sowie die DFT-Rechnungen deuten ebenfalls auf eine einfache Protonierung am Schwefel hin. Im Gegensatz dazu vertraten *Brichall* und *Gillespie*<sup>[7]</sup> die Auffassung, dass bereits in reiner Fluorsulfonsäure eine Mehrfachprotonierung beobachtet werden kann, welche laut *Olah* erst bei Zugabe von Lewisäuren erfolgt und wahrscheinlich ein S,N-diprotoniertes Kation  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+}$  vorliegt. Vor dem Hintergrund, dass es in den Supersäuren  $\text{HF}/\text{MF}_5$  (M = As, Sb) möglich ist Harnstoff (vgl. Abschnitt 3.4) zum Dikation  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+}$  zu protonieren, stellt sich die Frage, wie sich weniger basischer Thioharnstoff verhält.

### 3.5.1 S-protonierter Thioharnstoff

#### 3.5.1.1 Darstellung

S-protonierter Thioharnstoff bildet sich quantitativ bei der Reaktion in den supersauren Systemen HF/MF<sub>5</sub> (M = As, Sb), wenn die Stoffmengen von MF<sub>5</sub> und Thioharnstoff äquimolar gewählt werden. Die Darstellung der Salze [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> wird durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben:



Bei den Reaktionen wird Fluorwasserstoff im Überschuss eingesetzt, da es sowohl als Brønstedt-Säure, als auch als Lösungsmittel, dient. Der Überschuss wird nach der Umsetzung entfernt, wobei hydrolyseempfindliche Salze kristallisieren. Sowohl [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> als auch [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, ist bei Raumtemperatur beständig und zersetzt sich oberhalb von 60°C.

#### 3.5.1.2 Charakterisierung

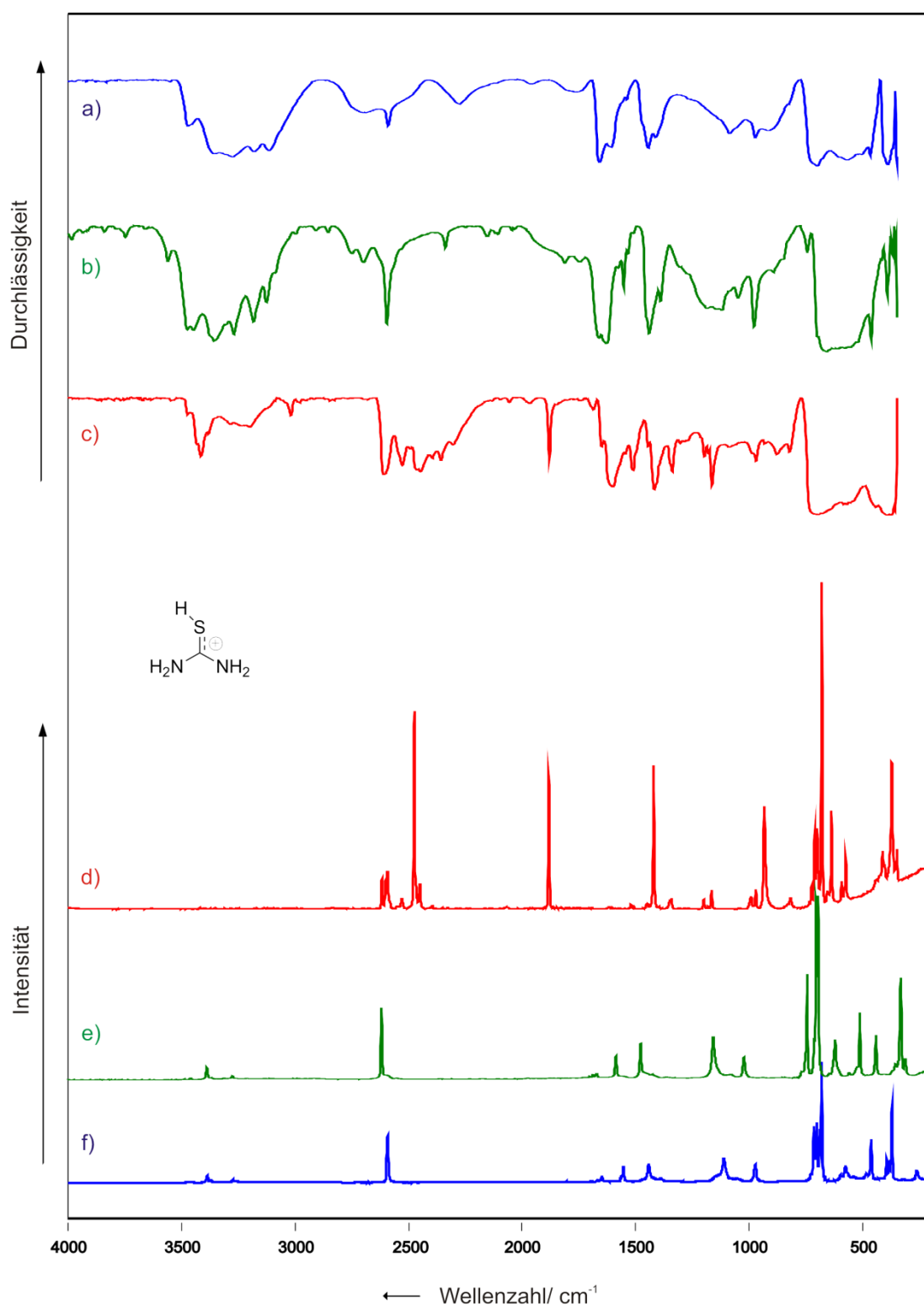
##### 3.5.1.2.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

In Abbildung 5.1 sind die IR- und Ramanspektren von [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [D<sub>2</sub>NC(SD)ND<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> wiedergegeben. In Tabelle 5.1 sind die beobachteten und die für die Kationen [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [D<sub>2</sub>NC(SD)ND<sub>2</sub>]<sup>+</sup> quantenchemisch berechneten Frequenzen zusammengefasst. Die SH-Valenzschwingung wird in den Spektren von [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> bei 2590 cm<sup>-1</sup> (IR) und 2592 cm<sup>-1</sup> (Ra) beobachtet. In den Spektren von [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> tritt die SH-Valenzschwingung bei 2596 cm<sup>-1</sup> und 2599 cm<sup>-1</sup> auf. Die Banden bzw. Linien haben eine hohe Intensität und werden mit einer theoretischen Frequenz von 2635 cm<sup>-1</sup> um ca. 40 cm<sup>-1</sup> von der Rechnung überschätzt. Die SH-Valenzschwingung belegt eindeutig die Protonierung von Thioharnstoff am Schwefelatom.



Die  $\text{NH}_2$ -Steckschwingungen sind im IR-Spektrum von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  bei  $3356\text{ cm}^{-1}$ ,  $3271\text{ cm}^{-1}$ ,  $3184\text{ cm}^{-1}$  und  $3127\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Im Raman-Spektrum wird eine Linie bei  $3279\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  zeigt eine intensive Bande zwischen  $3100\text{ cm}^{-1}$  und  $3600\text{ cm}^{-1}$  mit den geringsten Intensität bei  $3277\text{ cm}^{-1}$  und Schultern bei  $3181\text{ cm}^{-1}$  und  $3115\text{ cm}^{-1}$ . Im Raman-Spektrum treten  $\text{NH}_2$ -Steckschwingungen bei  $3389\text{ cm}^{-1}$  und  $3274\text{ cm}^{-1}$  auf. Die quantenchemische Rechnung liefert zwei antisymmetrische  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungen bei  $3606\text{ cm}^{-1}$  und  $3598\text{ cm}^{-1}$  und zwei symmetrische  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungen bei  $3492\text{ cm}^{-1}$  und  $3480\text{ cm}^{-1}$ . Die quantenchemische Rechnung überschätzt die experimentellen Frequenzen, eine Zuordnung der einzelnen  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungen ist aber wegen die Bandenbreite und der damit verbundenen Überlagerung nur teilweise möglich. Bei  $1659\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1649\text{ cm}^{-1}$  (Ra) wird die CN-Streckschwingung von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  detektiert. In den Schwingungsspektren von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  tritt die CN-Streckschwingung bei  $1628\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1640\text{ cm}^{-1}$  (Ra) auf. Die berechnete Frequenz der CN-Streckschwingung bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  stimmt sehr gut mit den beobachteten Werten überein. Die CS-Valenzschwingung von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  wird bei  $1445\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1442\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  bei  $1441\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1443\text{ cm}^{-1}$  (Ra) beobachtet. Der quantenchemisch berechnete Wert liegt bei  $1422\text{ cm}^{-1}$  und somit ca.  $20\text{ cm}^{-1}$  unter den beobachteten Frequenzwerten. Die Deformationsschwingungen des  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+$ -Kations wurden durch Vergleich mit den berechneten Schwingungsmoden zugeordnet. Bei den Banden  $698\text{ cm}^{-1}$  und  $570\text{ cm}^{-1}$  und Linien  $702\text{ cm}^{-1}$ ,  $682\text{ cm}^{-1}$ ,  $576\text{ cm}^{-1}$  und  $370\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um charakteristische Schwingungen des  $\text{AsF}_6^-$ -Anions. Die Schwingungen des Anions von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  sind im IR-Spektrum bei  $658\text{ cm}^{-1}$  und im Raman-Spektrum bei  $660\text{ cm}^{-1}$ ,  $574\text{ cm}^{-1}$  und  $281\text{ cm}^{-1}$  zu sehen.

Die Schwingungsspektren von  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{SD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  zeigen die SD-Valenzschwingung bei  $1881\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1883\text{ cm}^{-1}$  (Ra). Der quantenchemisch berechnete Wert stimmt mit  $1892\text{ cm}^{-1}$  sehr gut überein. Die CN-Streckschwingung wird im IR-Spektrum bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  detektiert und bei  $1605\text{ cm}^{-1}$  berechnet. Bei  $1418\text{ cm}^{-1}$  (IR) bzw.  $1421\text{ cm}^{-1}$  (Ra) ist die CS-Valenzschwingung zu beobachten und stimmt wiederum sehr gut mit der quantenchemisch berechneten Frequenz von  $1411\text{ cm}^{-1}$  überein. Der D/H-Isotopenaustausch führte zu auch zu teilweise deutereierten Isotopomeren. In Tabelle 5.1 sind diese Schwingungen in Klammer mit Stern (\*) gekennzeichnet.



**Abbildung 5.1:** Tieftemperatur- FT-Schwingungsspektren von  $[H_2NC(SH)NH_2]^+ [AsF_6]^-$  (a) und (f);  $[H_2NC(SH)NH_2]^+ [SbF_6]^-$  (b) und (e);  $[D_2NC(SD)ND_2]^+ [AsF_6]^-$  (c) und (d); (a),(b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

**Tabelle 5.1:** Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>] und Intensitäten für [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (A= H,D) und [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

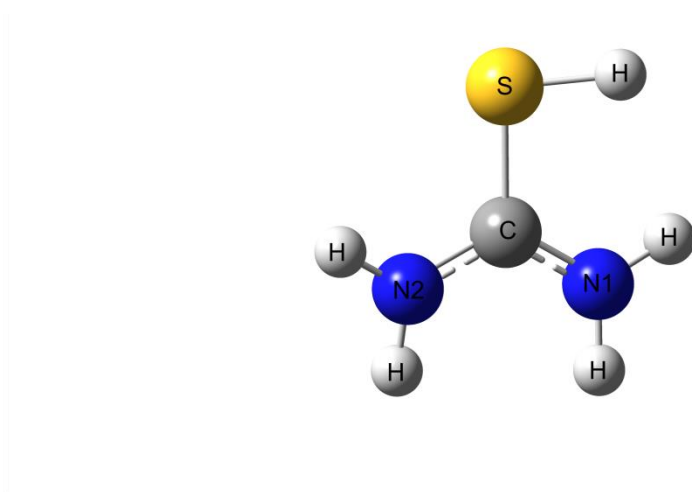
	[H <sub>2</sub> NC(SH)NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[D <sub>2</sub> NC(SD)ND <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>2</sub> NC(SH)NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [SbF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>2</sub> NC(SH)NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[D <sub>2</sub> NC(OD)ND <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Zuordnung
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc (IR/Raman)	calc (IR/Raman)	
-103-	3277 vs, br	3389 (15)	2611 s (3416 m)*		3356 vs		3606 (112/36)	2673 (75/25)	v <sub>as</sub> (NA <sub>2</sub> )
		3274 (5)	2527 w 2449 m	2530 (3)	3271 w	3279 (5)	3598 (115/31)	2667 (50/11)	v <sub>as</sub> (NA <sub>2</sub> )
	3181 w		(3201 w)*	2476 (61)	3184 m		3492 (18/168)	2529 (78/74)	v <sub>s</sub> (NA <sub>2</sub> )
	3115 w		(3020 w)*		3127 w		3480 (242/15)	2516 (194/6)	v <sub>as</sub> (NA <sub>2</sub> )
					2910 w				2x v(CS)
	2590 s	2592 (100)	1881 m	1883 (41), (2602 (6),2593(12))*	2596 s	2599 (41)	2635 (17/82)	1892 (8/41)	v(SA)
	2277 m, br								Kombinations-/Oberton
	1659 vs	1649 (10)	1600 s		1628 w	1640 (2)	1660 (387/1)	1605 (274/0)	v(CN)
	1607 w		1197 w	1201 (3)			1634 (87/2)	1185 (4/1)	δ(NA <sub>2</sub> )
		1557 (17)	1179 w	1166 (6)	1553 w	1553 (8)	1538 (0/4)	1146 (32/2)	δ(NA <sub>2</sub> )
			(1511 m)*						
	1445 s	1442 (18)	1418 vs	1421 (45)	1441 s	1443 (3)	1422 (143/8)	1411 (196/10)	v(CS)
			1339 m	1343 (3)					δ(NA <sub>2</sub> )*
			1163 m						δ(NA <sub>2</sub> )*
				992 (3)			1085 (1/13)	906 (1/12)	δ(NA <sub>2</sub> )
	1086 w	1111 (23)		934 (32)	1120 ,br	1119 (13)	1039 (5/2)	809 (1/2)	δ(NA <sub>2</sub> )
	973 s	974 (14)	(970 m)*	711 (16) (971 (6))*	977 s	981 (8)	943 (20/6)	712 (7/2)	δ(CSA)
		727 (8)	822 w, (878 m)*	817 (3)	745 w	720 (1)	703 (12/9)	389 (35/1)	δ(NCN)
		714 (30)		725 (5)		719 (24)	659 (1/0)	609 (9/1)	δ(NCN) + δ(NA <sub>2</sub> )
				637 (28)		699 (11)	548 (32/0)	635 (10/8)	δ(NA <sub>2</sub> )
		600 (7)		592 (5)			506 (347/0)	410 (6/0)	δ(NA <sub>2</sub> )
	466 w	463 (39)		412 (9)	462 m	464 (25)	466 (8/0)	380 (138/0)	δ(NA <sub>2</sub> )
		394 (18)		349 (7)	392 m	392 (10)	449 (10/1)	365 (12/0)	δ(NA <sub>2</sub> )
		384 (18)					434 (1/3)	314 (4/1)	δ(NA <sub>2</sub> )
		261 (10)				260 (4)	362 (4/1)	322 (3/1)	δ(SCN)
				(190 (7))*					δ(NA <sub>2</sub> )*
							182 (14/1)	132 (7/0)	δ(CSH)

698 s	702 (48)	696 m	701 (19)	658 vs	660 (100)	} [MF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> ( M = As,Sb)
	682 (99)		680 (100)		574 (16)	
570 m	576 (10)		574 (13)		281 (40)	
	370 (59)		372 (39)			

Berechnungen für [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [D<sub>2</sub>NC(SH)ND<sub>2</sub>]<sup>+</sup> mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F= 0.96, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å<sup>4</sup>/μ] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (\*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

### 3.5.1.2.2 Theoretische Berechnungen

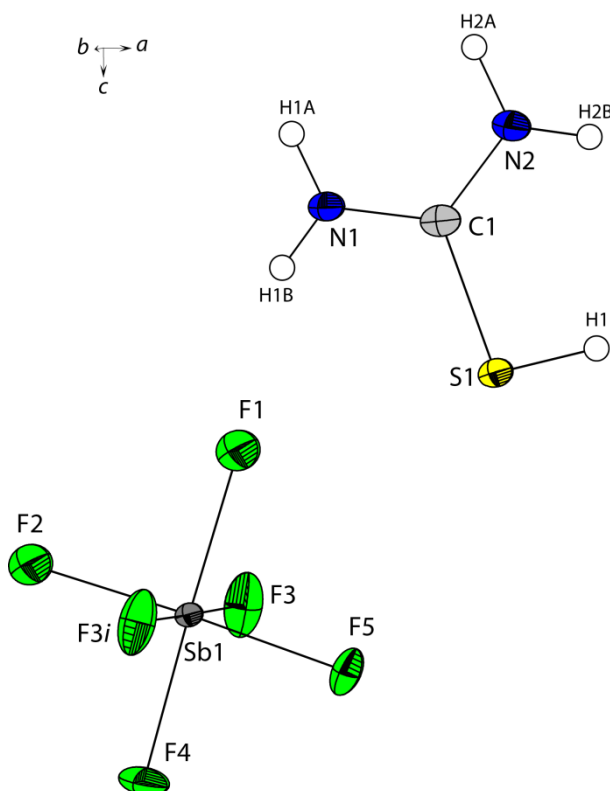
Abbildung 5.2 zeigt die quantenchemisch berechnete Struktur des  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+$ -Kations. Die Optimierung der Geometrie, sowie die Berechnung von Schwingungsmoden (einschließlich ihrer Raman und IR-Aktivität), erfolgen mit der DFT-Methode PBE1PBE sowie dem Basissatz 6-311G(3df,3pd). Der CS-Bindungsabstand wird mit  $1.7303\text{\AA}$  berechnet. Die CN-Bindungsabstände sind mit  $d(\text{CN1}) = 1.3717\text{\AA}$  und  $d(\text{CN2}) = 1.3176\text{\AA}$  annähernd gleich lang.



**Abbildung 5.2:** Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+$  (PBE1PBE/6-311G(3df,3dp)).

### 3.5.1.2.3. Einkristallröntgenstrukturen

S-protonierter Thioharnstoff wurde als  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert. Die Verbindung  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 5.5 zeigt Anion und Kation der Verbindung. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung gibt Tabelle 5.5 an.



**Abbildung 5.5:**  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 5.3:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$

Bindungslängen [Å]			
C1-N1	1.308(7)	C1-S1	1.751(5)
C1-N2	1.317(7)	S1-H1	1.18(7)
Winkel [°]			
C1-S1-H1	97(3)	N1-C1-S1	116.8(4)
N1-C1-N2	122.1(5)	N2-C1-S1	121.1(4)

Der CS-Bindungsabstand wird mit 1.751(5)Å bestimmt, was zwischen einer formalen Einfachbindung mit 1.61Å und einer Doppelbindung mit 1.81Å liegt. Die CN-Bindungen haben die Abstände  $d(\text{CN1}) = 1.317(7)\text{Å}$  und  $d(\text{CN2}) = 1.308(7)\text{Å}$  und befinden sich damit auch im Bereich zwischen formalen CN-Doppel- (1.22Å) und CN-Einfachbindungen (1.47Å). Die SbF-Abstände liegen im normalen Bereich für  $\text{SbF}_6^-$ -Anionen.

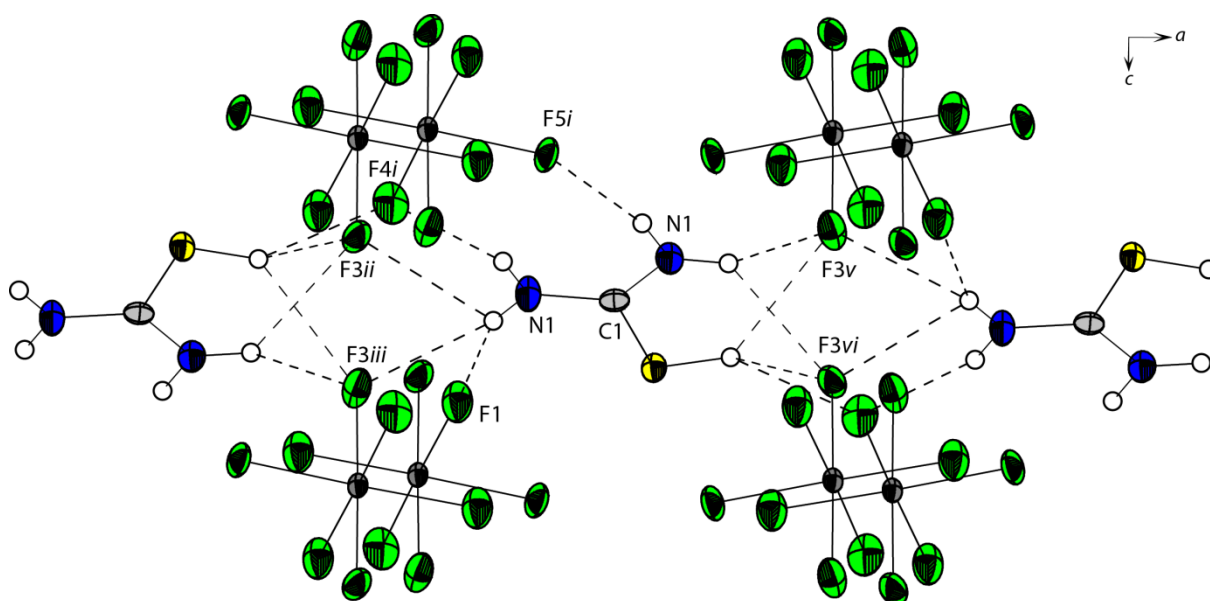
Die quantenchemisch berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Geometrieparametern. Vergleicht man den CS-Abstand mit dem Edukt, fällt auf, dass durch die Protonierung der CS-Abstand von 1.708(9)Å auf 1.751(5)Å vergrößert wird. Im Thioharnstoff haben symmetriebedingt beide CN-Bindungen mit 1.323(5)Å eine identische Länge, die in Folge der Protonierung auf  $d(\text{CN1}) = 1.317(7)\text{Å}$  und  $d(\text{CN2}) = 1.308(7)\text{Å}$  nur geringfügig verkürzt werden. Tabelle 5.4 fasst die Geometrieparameter von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ , der quantenchemischen Berechnung und von Thioharnstoff zusammen.

**Tabelle 5.4:** Vergleich der Geometrieparameter: Abstände (d) / Å und Winkel ( $\alpha$ ) / °

	$[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$	$[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2$
	exp.	PBE1PBE 6-311G(3df,3dp)	exp. <sup>[10]</sup>
d(S-H)	1.18(7)	1.3434	/
d(N1-H)	0.82(7) / 0.94(5)	1.0058 / 1.0088	1.004(7) / 1.003(8)
d(N2-H)	0.87(7) / 0.86(6)	1.0074 / 1.0083	1.004(7) / 1.003(8)
d(C-S)	1.751(5)	1.7303	1.708(9)
d(C-N1)	1.317(7)	1.3171	1.323(5)
d(C-N2)	1.308(7)	1.3176	1.323(5)
$\alpha(\text{C-S-H})$	97(3)	95.8451	/
$\alpha(\text{C-N1-H})$	123(5) / 115(3)	121.3513 / 121.550766	119.5(4) / 120.9(4)
$\alpha(\text{H-N1-H})$	122(6)	117.0337	119.5(5)
$\alpha(\text{C-N2-H})$	119(5) / 121(4)	120.8005 / 121.9715	119.5(4) / 120.9(4)
$\alpha(\text{H-N2-H})$	120(6)	117.2278	119.5(5)
$\alpha(\text{S-C-N1})$	121.1(4)	122.4327	121.1(2)
$\alpha(\text{S-C-N2})$	116.8(4)	116.5185	121.1(2)
$\alpha(\text{N-C-N})$	122.1(5)	121.0349	117.8(2)

Im Kristall von  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  werden die Ionen durch ein drei-dimensionales Netzwerk von  $\text{N-H}\cdots\text{F}$  und  $\text{S-H}\cdots\text{F}$  Wasserstoffbrücken zusammengehalten. In Abbildung 5.5 ist ein größerer Ausschnitt aus der Kristallpackung dargestellt, in dem Wasserstoffbrückenbindungen als gestrichelte Linien eingezeichnet sind.

Es bilden sich mehrere Ketten entlang der  $b$ -Achse. Eine Kette<sup>[11]</sup>  $[C_2^2(8)]$  wird durch die Wasserstoffbrücken  $\text{N1-H1B}\cdots\text{F3}$  und  $\text{N2-H2B}\cdots\text{F3}$   $[\text{N}\cdots\text{F} = 2.983(5) \text{ \AA}, 3.062(5) \text{ \AA}]$  gebildet. Eine weitere  $C_2^2(8)$ -Kette wird durch die Wasserstoffbrücken  $\text{N1-H1B}\cdots\text{F3}$  und  $\text{S1-H1}\cdots\text{F3}$   $[\text{N}\cdots\text{F} = 2.983(5) \text{ \AA}, 3.391(3) \text{ \AA}]$  gebildet. Ebenfalls entlang der  $b$ -Achse bildet sich eine Kette  $[C_2^1(6)]$  durch die Wasserstoffbrücken  $\text{N1-H1A}\cdots\text{F4}$  und  $\text{S1-H1}\cdots\text{F4}$   $[\text{N}\cdots\text{F} = 3.019(6) \text{ \AA}, 3.304(4) \text{ \AA}]$ . Entlang der  $c$ -Achse wird eine zick-zack förmige Kette („Kette aus Ringen“)  $C_2^2(8)[R_2^2(8)]$  durch die Wasserstoffbrücken  $\text{N2-H2A}\cdots\text{F5}$ ,  $\text{N1-H1A}\cdots\text{F4}$  und  $\text{N2-H2B}\cdots\text{F3}$   $[\text{N}\cdots\text{F} = 3.124(6) \text{ \AA}, 3.019(6) \text{ \AA} \text{ und } 3.062(5) \text{ \AA}]$  gebildet.



**Abbildung 5.5:** Blick entlang der  $b$ -Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ ; Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet [Symmetrietransformationen:  $i = x, y, -1+z$ ;  $ii = -x, -y, 1-z$ ;  $iii = -x, 0.5+y, 1-z$ ;  $iv = 0.5+x, 0.5-y, 1.5-z$ ;  $v = 0.5-x, 0.5+y, -0.5+z$ ;  $vi = 0.5+x, 0.5-y, 1.5-z$ ].



Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel gibt Tabelle 5.4.

**Tabelle 5.4:** Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  [Symmetrietransformationen:  $i = x, y, -1+z$ ;  $ii = -x, -y, 1-z$ ;  $iii = -x, 0.5+y, 1-z$ ;  $iv = 0.5+x, 0.5-y, 1.5-z$ ;  $v = 0.5-x, 0.5+y, -0.5+z$ ;  $vi = 0.5+x, 0.5-y, 1.5-z$ ].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D-H...A)	<(D-H...A)
N1-H1A...F4i	0.87	2.21(6)	3.019(6)	156.0
N1-H1B...F1	0.84	2.05(7)	2.841(6)	157.0
N1-H1B...F3ii	0.84	2.52(6)	2.983(5)	116.0
N1-H1B...F3iii	0.84	2.52(6)	2.983(5)	116.0
S1-H1...F4vi	1.18	2.41(7)	3.304(4)	131.0
S1-H1...F3v	1.18	2.44(5)	3.391(3)	136.0
S1-H1...F3vi	1.18	2.44(5)	3.391(3)	136.0
N2-H2A...F5i	0.94	2.20(8)	3.124(6)	165.0
N2-H2B...F3v	0.90	2.36(6)	3.062(5)	135.0
N2-H2B...F3vi	0.90	2.36(6)	3.062(5)	135.0

### 3.5.1.3 Experimenteller Teil

#### Synthese von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid ( $\text{SbF}_5$ ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff ( $\text{HF}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Thioharnstoff ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ; 76 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche, Kristalle in quantitativer Ausbeute.

#### Synthese von $[\text{A}_2\text{NC}(\text{SA})\text{NA}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid ( $\text{AsF}_5$ ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid ( $\text{AF}$ ,  $\text{A} = \text{H}, \text{D}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet bei Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Thioharnstoff ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , 76 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche, Kristalle in quantitativer Ausbeute.

**Tabelle 5.5:** Strukturdaten von  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ 

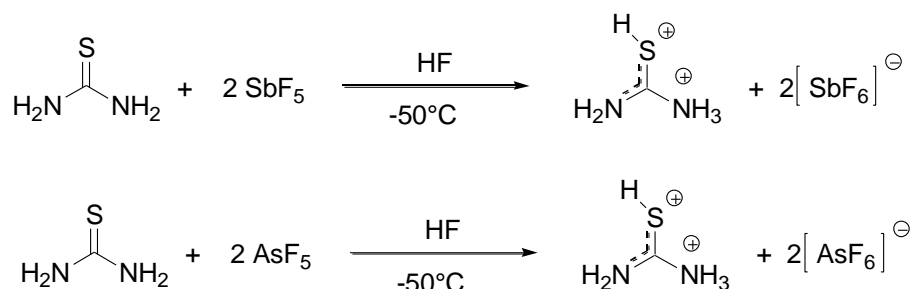
$[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$	
Summenformel	$\text{CH}_5\text{F}_6\text{N}_2\text{SSb}$
Molare Masse [g/mol]	312.88
Abmessungen [mm]	0.15 x 0.09 x 0.06
Kristallsystem	<i>Pnma</i>
Raumgruppe	orthorhombisch
<i>a</i> [Å]	14.267(2)
<i>b</i> [Å]	6.6098(10)
<i>c</i> [Å]	8.4122(12)
$\alpha$ [°]	90.0
$\beta$ [°]	90.0
$\gamma$ [°]	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	793.3(2)
<i>Z</i>	4
$d_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.620
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	3.789
<i>F</i> (000), e	584
<i>T</i> [K]	100(2)
Indizierungsbereiche <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-11 \leq h \leq +17$ $-8 \leq k \leq +7$ $-9 \leq l \leq +10$
gesammelte Reflexe	3663
unabhängige Reflexe	835
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0343
Parameter	75
<i>R</i> ( <i>F</i> )/ <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup> (alle Daten)	0.0265/0.0587
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0178/4.2905
GoF ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	1.178
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å <sup>3</sup> ]	1.609/-1.385
Gerät	Oxford XCalibur

a)  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; b)  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  und  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$  c)  $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$  (*n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Gesamtzahl der Parameter).

### 3.5.2 N,S-diprotonierter Thioharnstoff

#### 3.5.2.1 Darstellung

Thioharnstoff wird in den supersauren Systemen HF/MF<sub>5</sub> (M = As, Sb) zu N,S-diprotoniertem Thioharnstoff [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> protoniert, wenn das stöchiometrische Verhältnis von Thioharnstoff zu Pnikogenpentafluorid einem Stoffmengenverhältnis von 1 zu 2 entspricht. Die Salze [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 2[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 2[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> entstehen nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel im Überschuss eingesetzt. Die hydrolyseempfindlichen Salze bleiben nach Entfernen von überschüssigem Fluorwasserstoff zurück. Die Salze der N,S-diprotonierten Spezies [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 2[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 2[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> sind nur bei Temperaturen unterhalb von -45 °C stabil.

#### 2.5.2.2 Charakterisierung

##### 3.5.2.2.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

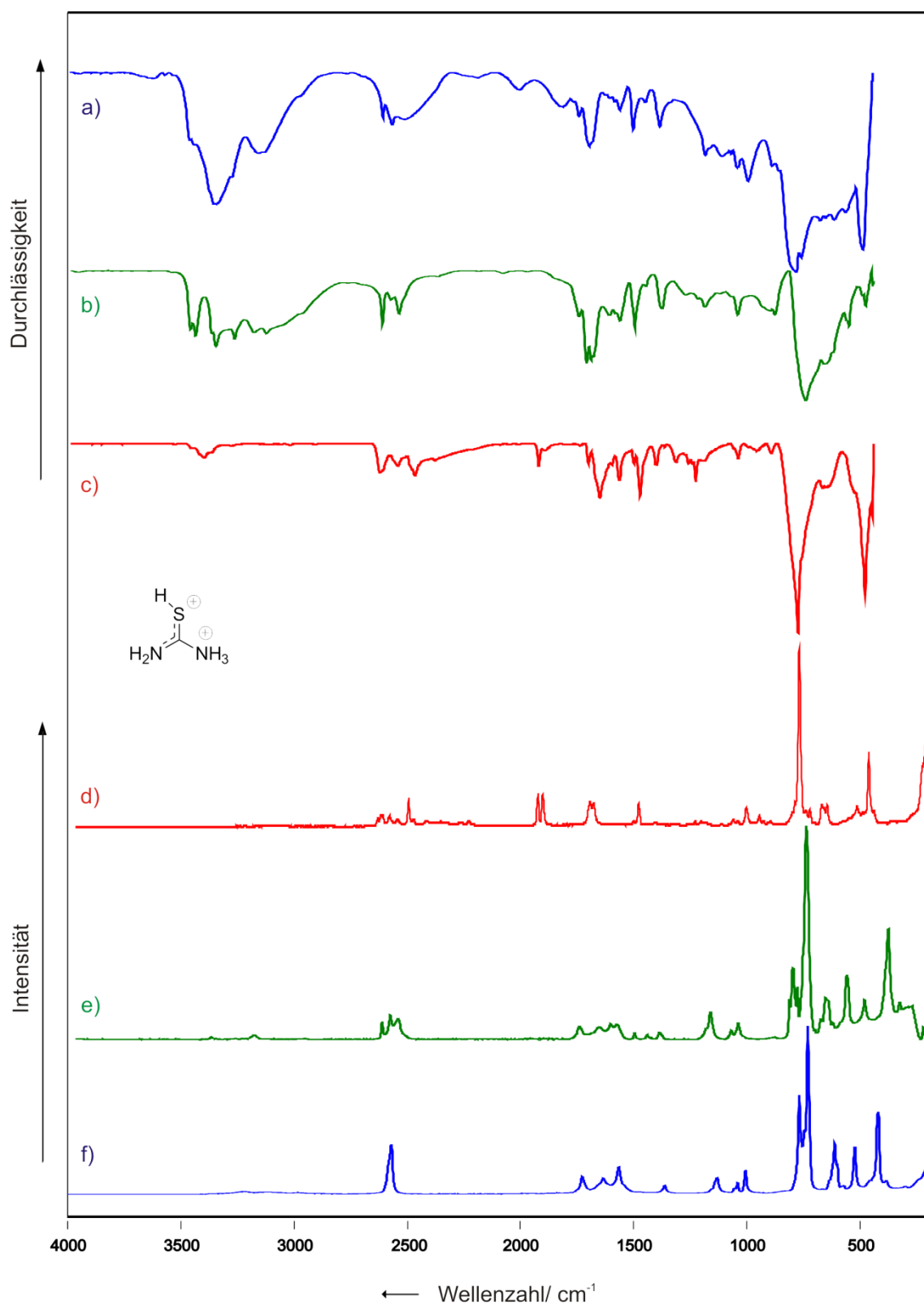
Abbildung 5.6 zeigt die IR- und Raman-Spektren von [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 2[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 2[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [D<sub>2</sub>NC(SD)ND<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 2[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Die beobachteten Schwingungen und quantenchemisch berechneten Frequenzen (einschließlich ihrer Aktivitäten) für die Kationen [H<sub>3</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und [D<sub>3</sub>NC(SD)ND<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> werden in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Im IR-Spektrum von [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 2[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> sind die NH-Valenzschwingungen im Bereich zwischen 3000 cm<sup>-1</sup> und 3500 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Die intensiven und breiten Banden werden bei 3362 cm<sup>-1</sup> und 3159 cm<sup>-1</sup> beobachtet.

In den Schwingungsspektren von  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{SD})\text{ND}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$  liegen die Banden der NH-Valenzschwingungen bei  $3474\text{ cm}^{-1}$ ,  $3450\text{ cm}^{-1}$ ,  $3357\text{ cm}^{-1}$ ,  $3272\text{ cm}^{-1}$  und  $3127\text{ cm}^{-1}$ . Bei  $3474\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um die antisymmetrische und bei  $3450\text{ cm}^{-1}$  um die symmetrische Valenzschwingung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Bei den beiden Schwingungen bei  $3357\text{ cm}^{-1}$  und  $3272\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um die antisymmetrischen  $\text{NH}_3$ -Valenzschwingungen, die auch im Raman-Spektrum bei  $3378\text{ cm}^{-1}$  und  $3183\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Die symmetrische  $\text{NH}_3$ -Valenzschwingung zeigt die Bande bei  $3127\text{ cm}^{-1}$ .

Die SH-Streckschwingung wird sowohl in den Raman-, als auch in den IR-Spektren, detektiert. In den Spektren von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$  tritt eine Linie bei  $2595\text{ cm}^{-1}$  und eine ca.  $300\text{ cm}^{-1}$  breite Bande bei  $2590\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Bande der SH-Valenzschwingung zeigt eine Aufspaltung, die vermutlich durch Packungseffekte im Festkörper zu Stande kommt. Deutlicher wird die Aufspaltung in den Schwingungsspektren von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$ . Die Banden bei  $2598\text{ cm}^{-1}$ ,  $2558\text{ cm}^{-1}$  und  $2521\text{ cm}^{-1}$ , sowie die Linien bei  $2598\text{ cm}^{-1}$ ,  $2560\text{ cm}^{-1}$  und  $2526\text{ cm}^{-1}$  zeigen die SH-Valenzschwingung. Die CN-Valenzschwingungen von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$  werden bei  $1647\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1651\text{ cm}^{-1}$  (Ra), sowie bei  $1324\text{ cm}^{-1}$  (IR) beobachtet.  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$  zeigt für die CN-Valenzschwingung eine aufgespaltene IR-Bande bei  $1662\text{ cm}^{-1}$ , bzw. bei  $1649\text{ cm}^{-1}$ . Die zweite CN-Valenzschwingung tritt bei  $1316\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1328\text{ cm}^{-1}$  (Ra) auf. Die CN-Streckschwingungen werden mit  $1671\text{ cm}^{-1}$  und  $1276\text{ cm}^{-1}$  berechnet. Damit liegen die theoretischen Werte einmal über und einmal unter den beobachteten Frequenzen. Die CS-Valenzschwingung wird nur in den Raman-Spektren beobachtet und tritt bei  $712\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{AsF}_6^-$ ), bzw.  $718\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SbF}_6^-$ ) auf. Die theoretisch berechnete Schwingung bei  $695\text{ cm}^{-1}$  unterschätzt die experimentellen Werte um ca.  $20\text{ cm}^{-1}$ . Auffällig sind in den Raman-Spektren im Bereich zwischen  $1700\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  die Linien der Deformationsschwingungen von  $\text{NH}_2$ - und  $\text{NH}_3$ -Gruppe. Die Linien zeigen eine breite Form und überlagern im genannten Bereich. Das ist ein Unterschied zu den Raman-Spektren des S-protonierten Thioharnstoffs  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  (vgl. Abbildung 5.1), in denen schmale getrennte Linien zu sehen sind. Ein weiterer Unterschied von S-protoniertem und N,S-diprotoniertem Thioharnstoff ist die Intensität der  $\nu(\text{SH})$ -Linie in den Ramanspektren. Im S-protonierten Thioharnstoff besitzt die  $\nu(\text{SH})$ -Linie die höchste Intensität aller Schwingungen des Kations, wohingegen die  $\nu(\text{SH})$ -Linie in den Spektren von N,S-diprotoniertem Thioharnstoff weniger intensiv auftritt.

Die Schwingungen der  $\text{AsF}_6^-$ -Anionen werden bei  $700\text{ cm}^{-1}$  (IR),  $702\text{ cm}^{-1}$  (Ra),  $680\text{ cm}^{-1}$  (Ra),  $571\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und  $370\text{ cm}^{-1}$  (Ra) beobachtet. Die Schwingungen bei  $660\text{ cm}^{-1}$  (IR),  $658\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und  $570\text{ cm}^{-1}$  (Ra) zeigen Schwingungen der  $\text{SbF}_6^-$ -Anionen.

Die Schwingungsspektren von  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{SD})\text{ND}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$  zeigen die fünf erwarteten ND-Valenzschwingungen. Die antisymmetrische ND-Valenzschwingung der  $\text{ND}_2$ -Gruppe tritt bei  $2564\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und die symmetrische ND-Valenzschwingung bei  $2527\text{ cm}^{-1}$  auf. Die  $\text{ND}_3$ -Gruppe zeigt zwei antisymmetrische Streckschwingungen bei  $2476\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und  $2397\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und eine symmetrische Streckschwingungen bei  $2202\text{ cm}^{-1}$  (Ra). Die theoretischen Werte überschätzen die experimentellen Frequenzen nur geringfügig. Die SD-Valenzschwingung ist, wie auch die SH-Valenzschwingung, aufgespalten. Das Raman-Spektrum zeigt für die  $\nu(\text{SD})$ -Schwingung zwei etwa gleich intensive Linien bei  $1884\text{ cm}^{-1}$  und  $1863\text{ cm}^{-1}$ . Im IR-Spektrum wird die Bande bei  $1882\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die experimentellen Frequenzen liegen über dem quantenchemisch berechneten Wert bei  $1834\text{ cm}^{-1}$  und der Abschätzung durch die Teller-Redlich-Regel<sup>[9]</sup> bei  $1837\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 5.6:** Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von  $[H_2NC(SH)NH_3]^{2+} 2[AsF_6]^-$  (a) und (f);  $[H_2NC(SH)NH_3]^{2+} 2[SbF_6]^-$  (b) und (e);  $[D_2NC(SD)ND_3]^{2+} 2[AsF_6]^-$  (c) und (d); (a), (b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

**Tabelle 5.6:** Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>] und Intensitäten für [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 2[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (A= H,D) und [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 2[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

	[H <sub>2</sub> NC(SH)NH <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 2[AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[D <sub>2</sub> NC(SD)ND <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 2[AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>2</sub> NC(SH)NH <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 2[SbF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>2</sub> NC(SH)NH <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	[D <sub>2</sub> NC(OD)ND <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	Zuordnung
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc (IR/Raman)	calc (IR/Raman)	
-116-				2564 (4)	3474 w		3468 (197/34)	2571 (108/17)	v <sub>as</sub> (NA <sub>2</sub> )
			2526 w (3412 w)	2527 (3)	3450 m		3375 (399/88)	2447 (277/36)	v <sub>s</sub> (NA <sub>2</sub> )
	3362 s,br			2476 (16)	3357 m	3378 (1)	3288 (159/16)	2424 (77/9)	v <sub>as</sub> (NA <sub>3</sub> )
			2448 w	2397 (2)	3272 w	3183 (2)	3271 (220/25)	2411 (107/13)	v <sub>as</sub> (NA <sub>3</sub> )
	3159 w			2202 (2)	3127 w		3215 (202/82)	2305 (113/40)	v <sub>s</sub> (NA <sub>3</sub> )
	2590 w	2595 (32)	1882 w	1884 (19)	2596 m	2598 (6)	2552 (88/85)	1834 (42/42)	v(SA)
	2548 m			1863 (16)	2558 w	2560 (12)			v(SA)
			(2608 w)	(2603 (5))*	2521 w	2526 (4)			v(SA)
	1768 w								δ(NA <sub>2</sub> ) <sup>[8]</sup>
	1693 w				1697 w	1696 (5)			δ(NA <sub>2</sub> ) <sup>[8]</sup>
	1647 m	1651 (5)	1654 w	1648 (13)	1662 s, 1649 s		1671 (251/4)	1598 (237/14)	v(CN)+δ(NA <sub>2</sub> )
			(1602 m)*	(1630 (2))*	1644 w	1604 (2)	1575 (56/3)	1131 (22/1)	δ(NA <sub>3</sub> )
		1559 (12)	1198 w		1555 w	1553 (7)	1573 (99/4)	1176 (3/1)	δ(NA <sub>3</sub> )+δ(NA <sub>2</sub> )
	1507 w		(1513 w)*	1139 (2)	1510 w	1524 (2)	1546 (74/14)	1116 (37/2)	δ(NA <sub>3</sub> )+δ(NA <sub>2</sub> )
			1164 w	1166 (3)					
	1445 w	1446 (15)	(1418 m)*	(1425 (12))*	1442 m	1443 (3)	1504 (174/3)	1121 (37/2)	δ(NA <sub>3</sub> )
	1324 w				1316 w	1328 (4)	1276 (58/5)	1218 (115/2)	v(CN)+δ(NA <sub>3</sub> )
	1116 w	1129 (20)		934 (10)	1122 w	1096 (13)	1073 (13/0)	873 (1/0)	δ(NA <sub>3</sub> )
			884 w	872 (5)		1002 (3)	1042 (1/3)	829 (0/4)	δ(NA <sub>3</sub> )
	920 w						945 (5/3)	773 (3/2)	δ(NA <sub>2</sub> )
	973 w	969 (14)	970 w	972 (2)	971 m	970 (8)	913 (25/4)	693 (10/3)	δ(CSA)
			819 w	822 (2)		735 (4)	733 (179/0)	581 (66/0)	δ(NA <sub>2</sub> )
		712 (29)		660 (2)		718 (23)	695 (7/16)	627 (6/14)	v(CS)
		689 (23)		(643 (5))*		699 (11)	571 (6/0)	403 (1/1)	δ(NA <sub>2</sub> )
		598 (2)	(584 w)*	(588 (7))*			526 (17/1)	475 (31/0)	δ(NCN)
		474 (34)			463 w	473 (24)	432 (4/4)	372 (2/3)	δ(NCN)
	395 m	391 (14)	389 s		386 w	391 (10)	358 (34/1)	258 (15/0)	δ(CSA)
						283 (51)	350 (20/1)	314 (14/1)	δ(NCS)
		257 (8)				231 (7)	75 (1/0)	54 (0/0)	δ(NA <sub>3</sub> )



---

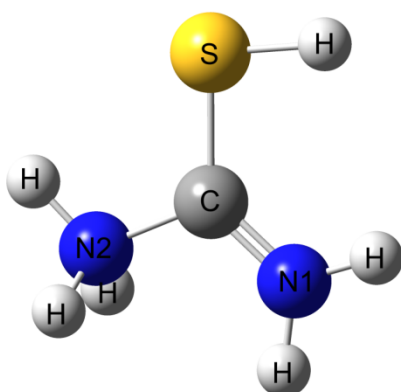
700 vs, br	702 (38)	697 vs	690 (100)	660 vs	658 (100)	} [MF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> ( M = As, Sb)
	680 (100)		563 (11)		570 (16)	
	571 (12)		372 (40)			
	370 (16)					

---

Berechnungen für [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> und [D<sub>2</sub>NC(SH)ND<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F= 0.96, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å<sup>4</sup>/μ] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (\*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

### 3.5.2.2 Theoretische Berechnungen

Die quantenchemisch berechnete Struktur des Dikations von S,N-diprotonierten Thioharnstoff ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Strukturoptimierung und die Berechnung der Schwingungsfrequenzen erfolgte mit der DFT-Methode PBE1PBE und dem Basissatz 6-311G(3df,pd). Die Schwingungsfrequenzen und ihre Raman-, bzw. IR-Aktivität wurde in harmonischer Näherung berechnet.

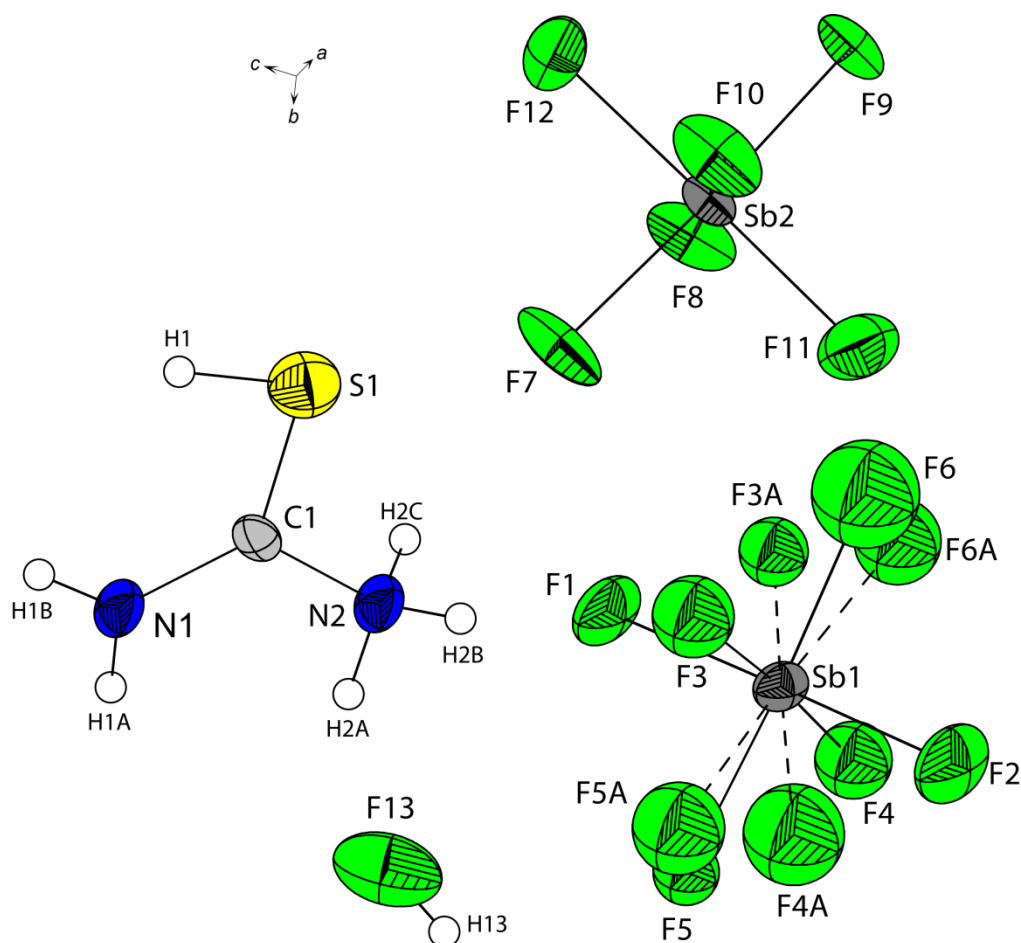


**Abbildung 5.7:** Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_3]^{2+}$  (PBE1PBE/6-311G(3df,3dp)).

Der CS-Abstand wird mit  $1.6827\text{\AA}$  berechnet. Die CN2-Bindung zur  $\text{NH}_3$ -Gruppe ist erwartungsgemäß mit  $1.4792\text{\AA}$  länger als die CN1-Bindung zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe mit  $1.2932\text{\AA}$ . Der CS-Abstand und der CN1-Abstand liegt damit im normalen Bereich zwischen formalen Einfach- und Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Schwefel, bzw. Kohlenstoff und Stickstoff. Die CN2-Bindungslänge entspricht einer formalen Einfachbindung zwischen den Atomen.<sup>[10]</sup>

### 3.5.2.2.3 Einkristallröntgenstruktur

Die Verbindung  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$  kristallisiert aus wasserfreiem Fluorwasserstoff in der monoklinen Raumgruppe  $P21/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 5.8 zeigt die dazugehörige Struktur. Das  $\text{SbF}_6^-$ -Anion mit dem zentralen Antimonatom Sb1 liegt fehlgeordnet vor. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung gibt Tabelle 5.10 an.



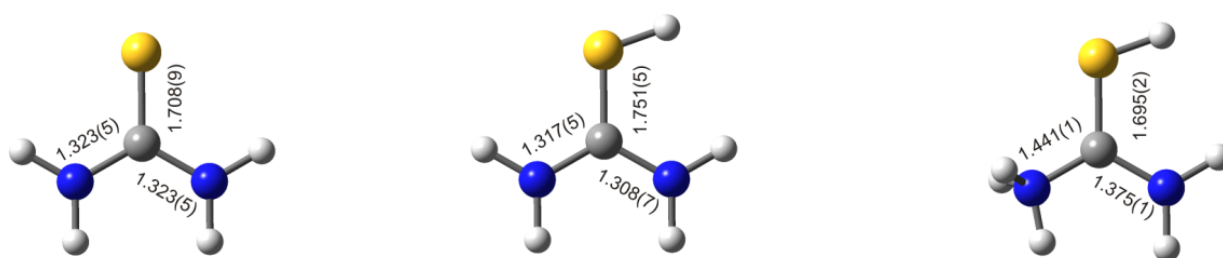
**Abbildung 5.8:**  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$  thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 5.7:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$

Bindungslängen [Å]			
S1-C1	1.695(2)	C1-N1	1.375(1)
S1-H1	1.20(8)	C1-N2	1.441(1)
Winkel [°]			
S1-C1-N1	129.9(1)	N1-C1-N2	114.8(1)
S1-C1-N2	115.4(1)	C1-S1-H1	94.0(1)

Der CS-Bindungsabstand wird mit  $1.695(2)\text{\AA}$  bestimmt und liegt im Bereich zwischen einer formalen CS-Einfach- und CS-Doppelbindung.<sup>[10]</sup> Der theoretisch berechnete Abstand mit  $1.6827\text{\AA}$  ist geringfügig kleiner als der experimentelle Wert. Die CN1-Bindung zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe besitzt eine Länge von  $1.375(1)\text{\AA}$ . Die CN2-Bindung zur  $\text{NH}_3$ -Gruppe ist  $1.441(1)\text{\AA}$  lang. Die CN1-Bindung nimmt damit eine Länge zwischen einer Einfach- und Doppelbindung an, wohingegen die CN2-Bindung mehr einer formalen Einfachbindung mit  $1.47\text{\AA}$  entspricht. Die quantenchemische Rechnung ergibt mit  $d(\text{CN1}) = 1.2932\text{\AA}$  für die CN1-Bindung einen zu kleinen Abstand und mit  $d(\text{CN2}) = 1.4792\text{\AA}$  einen zu großen Abstand.

Vergleicht man die Geometrieparameter von Thioharnstoff, S-protoniertem Thioharnstoff, sowie N,S-diprotoniertem Thioharnstoff fallen insbesondere die Änderungen der Bindungsabstände von Kohlenstoff-Schwefel und Kohlenstoff-Stickstoff auf. Der größte CS-Abstand mit  $1.751(5)\text{\AA}$  wird in S-protoniertem Thioharnstoff beobachtet. Im N,S-diprotonierten Thioharnstoff ist der CS-Abstand mit  $1.695(2)\text{\AA}$  geringfügig kürzer als im Edukt mit  $1.708(9)\text{\AA}$ . Die CN-Bindungslängen zeigen einen gegenläufigen Trend mit dem Grad der Protonierung. Im Thioharnstoff sind beide CN-Bindungen mit  $1.323(5)\text{\AA}$  gleich lang. Die CN-Bindungslängen im S-protoniertem Thioharnstoff sind mit  $d(\text{CN1}) = 1.317(7)\text{\AA}$  und  $d(\text{CN2}) = 1.308(7)$  geringfügig kürzer. Im S,N-diprotonierten Thioharnstoff zeigen  $d(\text{CN1}) = 1.375(1)\text{\AA}$  und  $d(\text{CN2}) = 1.441(1)\text{\AA}$  das größte Wertepaar der Reihe. In Tabelle 5.7 werden die Geometrieparameter zusammengefasst. Abbildung 5.9 vergleicht die Bindungslängen von Thioharnstoff, S-protoniertem Thioharnstoff und N,S-diprotoniertem Thioharnstoff.



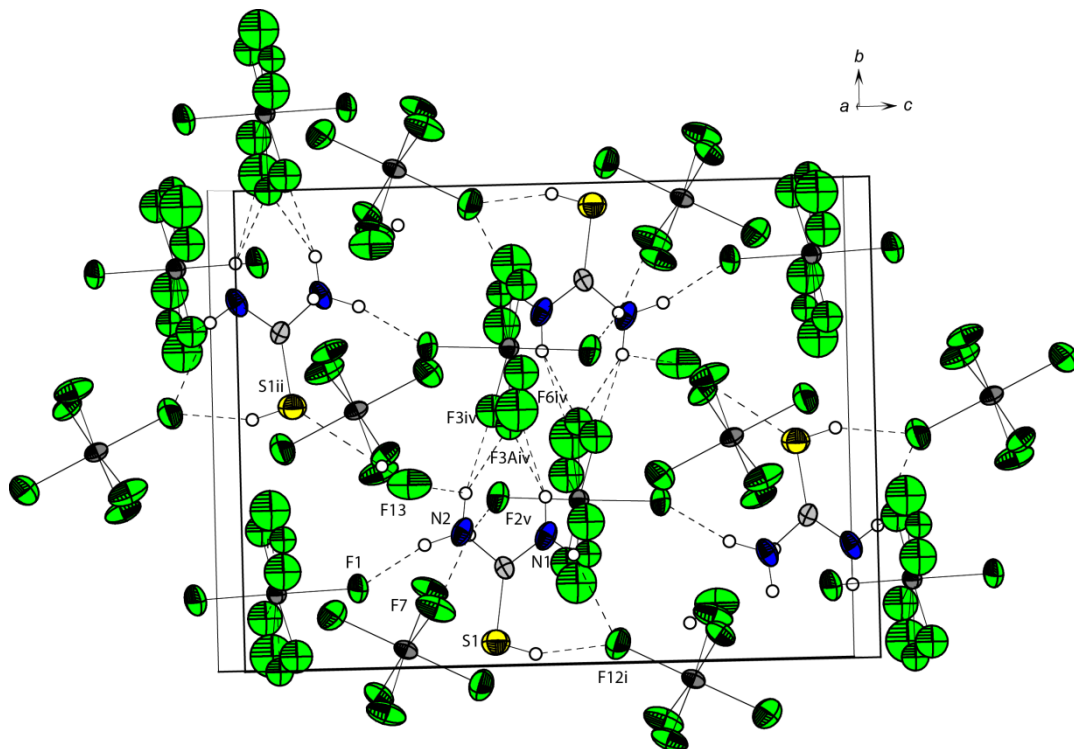
**Abbildung 4.8:** Vergleich der CS- und CN-Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) von Thioharnstoff (links), S-protoniertem Thioharnstoff (Mitte), N,S-diprotoniertem Thioharnstoff (rechts).

**Tabelle 5.7:** Vergleich der Geometrieparameter: Abstände (d) / Å und Winkel (a) / °.

	$[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_3]^{2+}$ $2[\text{SbF}_6]^-$	$[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_3]^{2+}$ PBE1PBE	$[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+$ $[\text{SbF}_6]^-$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2$ exp. <sup>[10]</sup>
	exp.	6-311G(3df,3dp)	exp.	
d(S-H)	1.20(8)	1.3551	1.18(7)	/
d(N1-H)	0.93(3) / 0.94(5)	1.0182 / 1.0184	0.82(7) / 0.94(5)	1.004(7) / 1.003(8)
d(N2-H)	0.95(4) / 0.95(7) / 0.95(4)	1.0310 / 1.0333/ 1.0333	0.87(7) / 0.86(6)	1.004(7) / 1.003(8)
d(C-S)	1.695(2)	1.6827	1.751(5)	1.708(9)
d(C-N1)	1.375(1)	1.2932	1.317(7)	1.323(5)
d(C-N2)	1.441(1)	1.4792	1.308(7)	1.323(5)
a(C-S-H)	94.0(1)	96.7518	97(3)	/
a(C-N1-H)	106(2) / 116(4)	121.4290 / 123.7867	123(5) / 115(3)	119.5(4) / 120.9(4)
a(H-N1-H)	124(4)	114.7843	122(6)	119.5(5)
a(C-N2-H)	105(3) / 111(5) / 129(5)	112.0300/ 111.5073 / 111.5091	119(5) / 121(4)	119.5(4) / 120.9(4)
a(H-N2-H)	97(6) / 114(6) / 97(8)	106.7186/ 106.7179 / 108.0828	120(6)	119.5(5)
a(S-C-N1)	129.9(1)	130.9315	121.1(4)	121.1(2)
a(S-C-N2)	115.4(1)	113.6741	116.8(4)	121.1(2)
a(N1-C-N2)	114.8(1)	115.3944	122.1(5)	117.8(2)

Bezeichnung der Stickstoffatome: N1: NH<sub>2</sub>-Gruppe; N2: NH<sub>3</sub>-Gruppe.

Im Kristall von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$  werden die Ionen durch ein dreidimensionales Netzwerk von N-H...F, S-H...F und F-H...F Wasserstoffbrücken zusammengehalten. In Abbildung 5.9 ist ein größerer Ausschnitt aus der Kristallpackung dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind darin als gestrichelte Linien gezeichnet. Die Anionen und Kationen sind in alle Raumrichtungen stark vernetzt.



**Abbildung 5.9:** Blick entlang der *a*-Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$ ; Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet [Symmetrietransformationen: *i* = 1-*x*, -*y*, 1-*z*; *ii* = 0.5-*x*, -0.5+*y*, 0.5-*z*; *iii* = -0.5+*x*, 0.5-*y*, 0.5+*z*; *iv* = 0.5-*x*, 0.5+*y*, 0.5-*z*; *v* = 0.5+*x*, 0.5-*y*, 0.5+*z*].

### 3.5.2.3 Experimenteller Teil

#### Synthese von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid ( $\text{SbF}_5$ ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff ( $\text{HF}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 0.50 mmol Thioharnstoff ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ; 76 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  beständig sind.

#### Synthese von $[\text{A}_2\text{NC}(\text{SA})\text{NA}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid ( $\text{AsF}_5$ ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid ( $\text{AF}$ ,  $\text{A} = \text{H}, \text{D}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet bei Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 0.50 mmol Thioharnstoff ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , 76.12 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  beständig sind.

**Tabelle 5.10:** Strukturdaten von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$ 

$[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$	
Summenformel	$\text{CH}_7\text{F}_{13}\text{N}_2\text{SSb}_2$
Molare Masse [g/mol]	569.65
Abmessungen [mm]	0.15 x 0.1 x 0.05
Kristallsystem	$P21/n$
Raumgruppe	monoklin
$a$ [Å]	8.3312(7)
$b$ [Å]	10.7965(13)
$c$ [Å]	14.3230(16)
$\alpha$ [°]	90.0
$\beta$ [°]	96.169(9)
$\gamma$ [°]	90.0
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1280.9(2)
$Z$	4
$d_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.954
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	4.527
$F(000)$ , e	1048
$T$ [K]	100(2)
Indizierungsbereiche $h, k, l$	$-10 \leq h \leq +9$ $-13 \leq k \leq +8$ $-14 \leq l \leq +17$
gesammelte Reflexe	6449
unabhängige Reflexe	2510
$R_{\text{int}}$	0.0134
Parameter	138
$R(F)/wR(F^2)$ <sup>a</sup> (alle Daten)	0.0390/0.0946
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0526/9.1164
GoF ( $F^2$ ) <sup>c</sup>	1.074
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å <sup>3</sup> ]	2.038/-1.311
Gerät	Oxford XCalibur

<sup>a)</sup>  $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$ ; <sup>b)</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  und  $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$  <sup>c)</sup>  $\text{GoF} = \{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$  ( $n$  = Anzahl der Reflexe;  $p$  = Gesamtzahl der Parameter)



### 3.5.3 Fazit

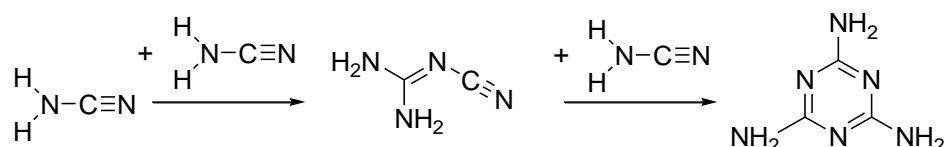
Thioharnstoff wurde in den konjugierten Brønsted-Lewis-Säuren HF/SbF<sub>5</sub> und AF/AsF<sub>5</sub> (A = H; D) protoniert. Analog zu Harnstoff (vgl. Abschnitt 3.4) entsteht entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis von Thioharnstoff zu Phosphor-pentafluorid der S-protonierter oder N,S-diprotonierter Thioharnstoff. Trotz der geringeren Basizität von Schwefel, verglichen mit Sauerstoff, gelang auch bei Thioharnstoff eine Diprotonierung. Eine Monoprotonierung von Thioharnstoff erfolgt am Schwefel unter Bildung der Salze [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Die zweite Protonierung erfolgt am *trans* zur SH-Gruppe stehenden Stickstoffatom, so dass ein S,N-diprotoniertes Kation der Form [H<sub>3</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> resultiert. Die Verbindungen konnten schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Die SH-Streckschwingung kann in den IR- und Raman-Spektren als intensive Bande bzw. Linie beobachtet werden und belegt die Protonierung am Schwefelatom. Erstmals gelang eine röntgenographische Strukturaufklärung beider Kationen an den Salzen [H<sub>2</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [H<sub>3</sub>NC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 2[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> [HF]. Zum Vergleich wurden die freien Kationen [A<sub>2</sub>NC(SA)NA<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [A<sub>3</sub>NC(SA)NA<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (A = H; D) quantenchemisch berechnet.

### 3.5.4 Literatur

- [1] Reynolds J. E., *J. Chem. Soc.* **1869**, 22, 1–15.
- [2] Spinner E., *Spectrochim. Acta* **1959**, 15, 95–109.
- [3] Olah G. A., White A. M., *Chem. Rev.* **1970**, 70, 561–591.
- [4] Feil D., Loong W. S., *Acta Cryst.* **1968**, B24, 1334–1339.
- [5] Olah G. A., Prakash G. K. S., Rasul G., *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 7895–7899.
- [6] Olah G. A., Burrichter A., Rasul G., Christe K. O. et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 4345–4352.
- [7] Birchall T., Gillespie R. J., *Can. J. Chem.*, **1963**, 41, 2642–2650.
- [8] Vijay A., Sathyanarayana D. N., *Spectrochim. Acta Part A*, **1993**, 49, 1565–1574.
- [9] Weidlein J., Müller U., Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, 2. Auflage **1988**, Stuttgart – New York.
- [10] Holleman A. F., Wiberg E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter **2007**, Berlin – New York.
- [11] Mullen D., Heger G., Treutmann W., *Zeitsch. f. Kristallographie* **1978**, 148, 95–100.
- [12] Bernstein J., Davis R. E., Shimon L., Chang N.-L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1555–1573.

### 3.6 Cyanamid in HF/MF<sub>5</sub> (M = As, Sb)

Cyanamid H<sub>2</sub>NCN ist ein sehr reaktives Molekül, welches unter starker Wärme- und Rauchentwicklung spontan di-, tri- bzw. polymerisiert. Aus diesem Grund wird Cyanamid häufig mit Stabilisatoren z.B. auf Phosphatbasis versetzt.<sup>[1]</sup>

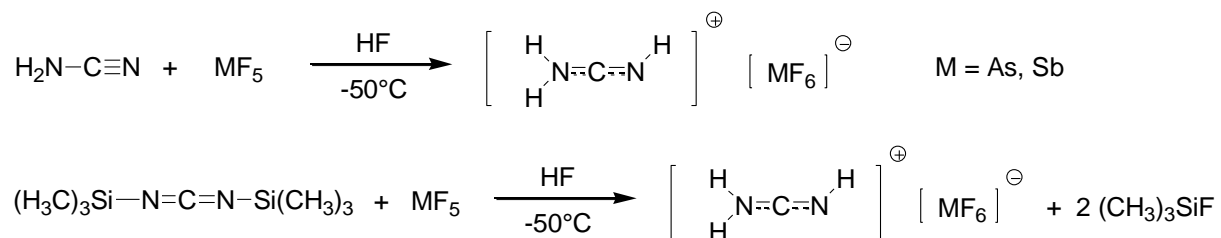


Analog zur Keto-Enol Tautomerie existiert neben der thermodynamisch stabileren Nitril-Form Cyanamid auch das tautomere Carbodiimid HNCNH zu geringen Anteilen (1:155 bei 110°C).<sup>[2]</sup> Das Calciumsalz CaCN<sub>2</sub> wird als Mineraldünger („Kalkstickstoff“) in der Landwirtschaft und im Gartenbau verwendet und lässt sich aus Calcium und gasförmigem Stickstoff synthetisieren. Bereits 1895 wurde das Verfahren zur Stickstofffixierung von *Adolph Frank* und *Nikodem Caro* patentiert und ist damit älter als das Haber-Bosch-Verfahren.<sup>[1,3,4]</sup> Cyanamid besitzt zwei Stickstoffatome, die formal unterschiedliche Hybridisierung aufweisen. Die Protonierung von Cyanamid ist dabei von besonderem Interesse, da beide Stickstoffatome (sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>) für eine Protonierung in Frage kommen. Die beiden möglichen Kationen [H<sub>3</sub>NCN]<sup>+</sup> sowie [H<sub>2</sub>NCNH]<sup>+</sup> sind Gegenstand quantenchemischer Untersuchungen.<sup>[5, 6]</sup> Das Verhalten von Cyanamid in einem Gemisch von SO<sub>2</sub>/HF/MF<sub>5</sub> (M = As, Sb) wurde 1993 von *Klapötke* untersucht.<sup>[7]</sup> Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie konnte das [H<sub>2</sub>NCNH]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> belegen. Bis dato gelang es nicht die Verbindung röntgenographisch zu untersuchen. Dabei stellt sich ferner die Frage, ob in reinen Supersäuren ein Dikation isolierbar ist oder ob analog der Isocyansäure HNCO<sup>[8]</sup> eine Fluorwasserstoffaddition stattfindet.

### 3.6.1 Protoniertes Cyanamid $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{MF}_6]^-$

#### 3.6.1.1 Darstellung

Cyanamid bildet in supersauren Systemen  $\text{HF}/\text{MF}_5$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ) die Salze  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{MF}_6]^-$ . Entscheidend ist die Reaktionstemperatur von  $-50^\circ\text{C}$ , da bei höheren Temperaturen eine Addition von Fluorwasserstoff erfolgt (vgl. Abschnitt 3.6.2). Anstelle von Cyanamid kann auch Bis(trimethylsilyl)carbodiimid als Edukt für die Synthese eingesetzt werden, welches unter den Reaktionsbedingungen zu identischen Reaktionsprodukten führt. Die Darstellung wird durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben:



Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Dabei kristallisieren die hydrolyseempfindlichen Salze aus. Die Salze  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{SbF}_6]^-$  zersetzen sich oberhalb von  $-40^\circ\text{C}$ .

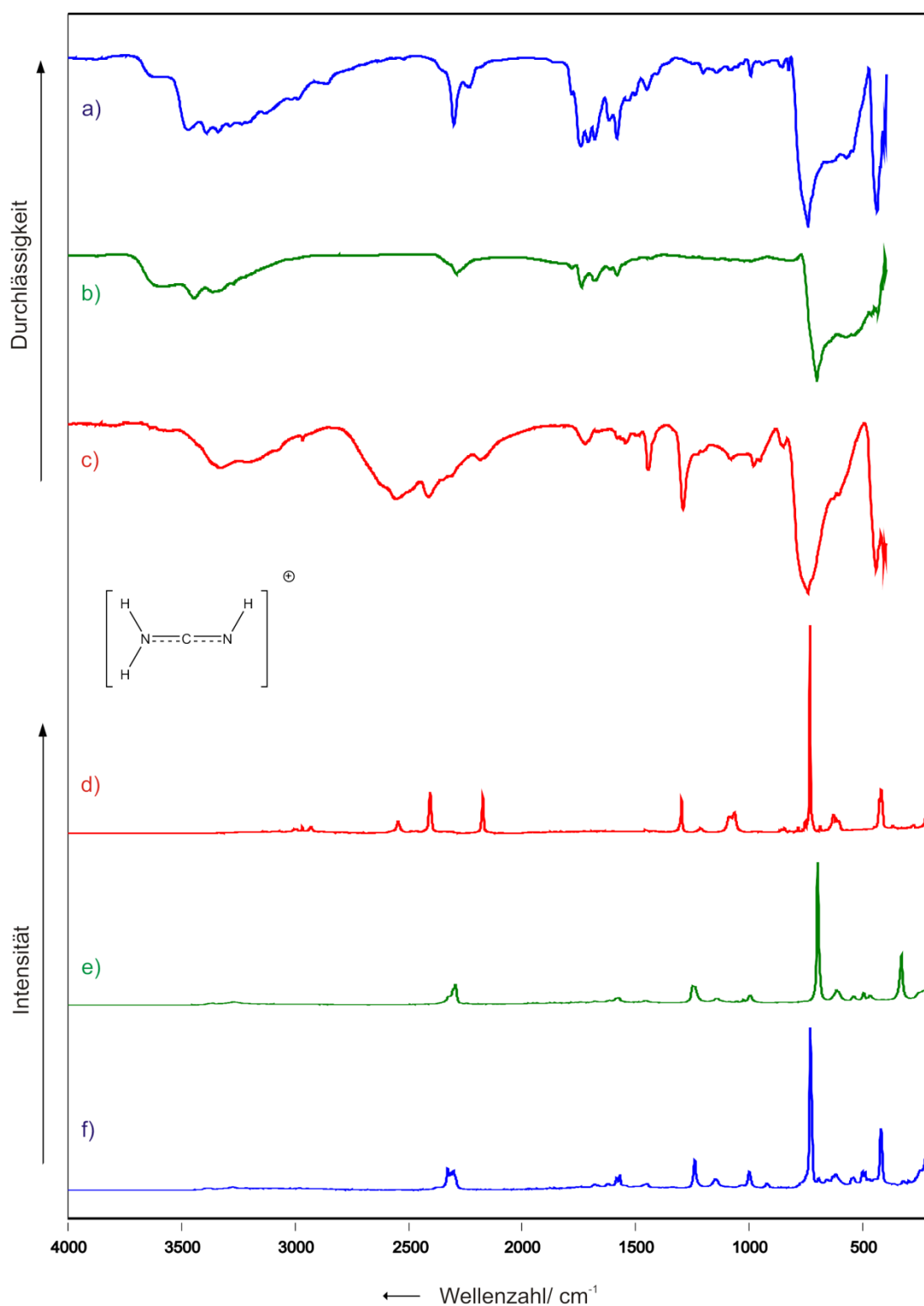
#### 3.6.1.2 Charakterisierung

##### 3.6.1.2.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

Abbildung 6.1 zeigt die IR- und Raman-Spektren von  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{MF}_6]^-$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ). Die beobachteten Schwingungen und die quantenchemisch berechneten Frequenzen für die Kationen  $[\text{H}_2\text{NCNH}(3\text{HF})]^+$  und  $[\text{D}_2\text{NCND}(3\text{HF})]^+$  werden in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Tieftemperatur-IR-Spektren von  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{MF}_6]^-$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ) zeigen Schwingungsbanden für die symmetrische und antisymmetrische  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingung. Die antisymmetrische  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingung wird bei  $3384\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{AsF}_6^-$ ) und  $3576\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SbF}_6^-$ ) beobachtet. Im Spektrum von  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{AsF}_6]^-$  liegt die Bande der symmetrischen  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingung bei  $3384\text{ cm}^{-1}$  und im IR-Spektrum von  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{SbF}_6]^-$  bei  $3440\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{NH}$ -Valenzschwingung wird, sowohl in den IR-, als auch in den Raman-Spektren

beobachtet. In den Spektren von  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+[\text{AsF}_6]^-$  wird die NH-Valenzschwingung bei  $3265\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und  $3331\text{ cm}^{-1}$  (IR) detektiert. In den Schwingungsspektren von  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+[\text{SbF}_6]^-$  tritt die NH-Valenzschwingung bei  $3265\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und  $3356\text{ cm}^{-1}$  (IR) auf. Die NH-Streckschwingungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe werden von der quantenchemischen Rechnung um ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  unterschätzt. Die einzelne NH-Streckschwingung wird um etwa  $50\text{ cm}^{-1}$  überschätzt. Das Molekül besitzt zwei CN-Valenzschwingungen. Die Streckschwingung der CN-Gruppe, an die am Stickstoff nur ein Wasserstoffatom gebunden ist, wird bei höherer Frequenz ( $2357\text{ cm}^{-1}$ ) berechnet als die Streckschwingung der CN-Gruppe, bei welcher am Stickstoff zwei Wasserstoffatome gebunden sind ( $1225\text{ cm}^{-1}$ ). Die CN-Valenzschwingung bei niedrigerer Frequenz tritt zusammen mit einer Deformation der  $\text{NH}_2$ -Gruppe auf. Die Rechnung überschätzt mit  $2357\text{ cm}^{-1}$  die experimentellen Frequenzen um ca.  $60\text{ cm}^{-1}$ . Die theoretische CN-Schwingungsfrequenz bei  $1225\text{ cm}^{-1}$  stimmt sehr gut mit den Beobachtungen überein. Im Experiment treten die CN-Streckschwingungen von  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+[\text{SbF}_6]^-$  bei  $2268\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $2281\text{ cm}^{-1}$  (Ra), sowie bei  $1212\text{ cm}^{-1}$  (Ra) auf. Im IR-Spektrum von  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+[\text{AsF}_6]^-$  wird die CN-Valenzschwingung bei  $2278\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Im Raman-Spektrum liegt eine Aufspaltung der CN-Valenzschwingung bei höherer Frequenz in die Linien bei  $2281\text{ cm}^{-1}$  und  $2306\text{ cm}^{-1}$  vor. Die CN-Valenzschwingung bei niedrigerer Frequenz tritt bei  $1112\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Zuordnung der Deformationsschwingungen  $\delta(\text{NH}_2)$ ,  $\delta(\text{NCH})$  und  $\delta(\text{NCN})$  erfolgte durch Vergleich mit der quantenchemischen Berechnung. Die Schwingungen des  $\text{AsF}_6^-$ -Anions werden im IR-Spektrum bei  $697\text{ cm}^{-1}$  und  $391\text{ cm}^{-1}$  und im Raman-Spektrum bei  $688\text{ cm}^{-1}$ ,  $573\text{ cm}^{-1}$ ,  $560\text{ cm}^{-1}$  und  $372\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die Schwingungen bei  $657\text{ cm}^{-1}$  (IR),  $654\text{ cm}^{-1}$  (Ra),  $570\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und  $281\text{ cm}^{-1}$  (Ra) werden dem  $\text{SbF}_6^-$ -Anion zugeordnet.

Für die deuterierte Verbindung  $[\text{D}_2\text{NCND}]^+[\text{AsF}_6]^-$  werden beide CN-Valenzschwingungen bei höheren Wellenzahlen ( $2623\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1304\text{ cm}^{-1}$ ) berechnet. Sie treten im Experiment bei  $2528\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und  $2535\text{ cm}^{-1}$  (IR), sowie bei  $1262\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und  $1262\text{ cm}^{-1}$  (IR) auf. Neben den ND- und  $\text{ND}_2$ -Valenzschwingungen treten Schwingungen unvollständig deuterierter Isotopomere auf. In Tabelle 6.1 sind diese in Klammern mit Stern (\*) gekennzeichnet. In guter Übereinstimmung mit der quantenchemisch berechneten Frequenz bei  $2417\text{ cm}^{-1}$  wird die symmetrische  $\text{ND}_2$ -Steckschwingung bei  $2392\text{ cm}^{-1}$  (IR) bzw.  $2384\text{ cm}^{-1}$  (Ra) detektiert. Die ND-Valenzschwingung tritt bei  $2163\text{ cm}^{-1}$  (IR) bzw.  $2149\text{ cm}^{-1}$  (Ra) auf.



**Abbildung 6.1:** Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von [H<sub>2</sub>NCNH]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (a) und (f); [H<sub>2</sub>NCNH]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (b) und (e); [D<sub>2</sub>NCND]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (c) und (d); (a),(b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

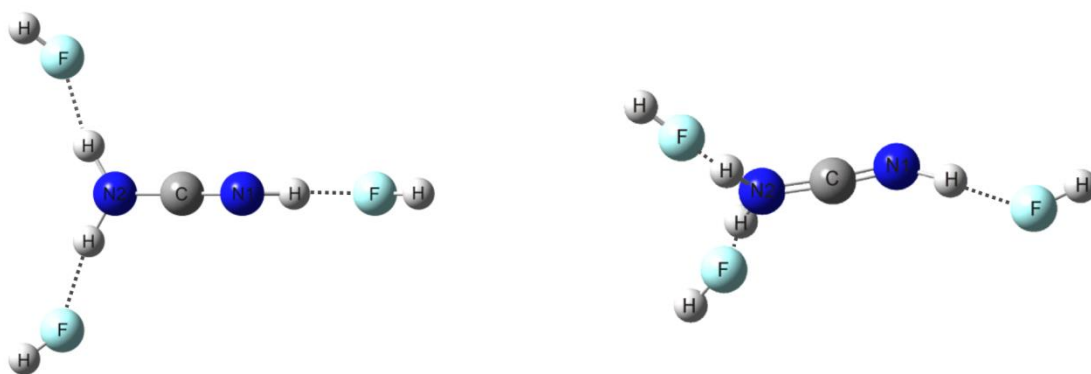
**Tabelle 6.1:** Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>] und Intensitäten für [A<sub>2</sub>NCNA]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (A= H,D) und [H<sub>2</sub>NCNH]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

	[H <sub>2</sub> NCNH] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[D <sub>2</sub> NCND] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>2</sub> NCNH] <sup>+</sup> [SbF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>2</sub> NCNH(3HF)] <sup>+</sup>	[D <sub>2</sub> NCND] <sup>+</sup>	Zuordnung
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc (IR/Raman)	calc (IR/Raman)	
-131-	3465 w		(2954 vw)*	(2955 (3))*	3576 w		3365 (1096/85)	2551 (534/42)	v <sub>as</sub> (NA <sub>2</sub> )
	3384 m		2392 w	2384 (20)	3440 m		3296 (62/258)	2417 (570/111)	v <sub>s</sub> (NA <sub>2</sub> )
	3331 vw	3265 (2)	2163 w (3320 m)*	2149 (18)	3356 vw	3265 (2)	3216 (2953/45)	2212 (113/55)	v(NA)
	2278 m	2281 (4), 2306(14)	2535 m	2528 (5)	2268 w	2281 (14)	2357 (242/55)	2623 (1295/9)	v(CN)
	1753 vw				1752 vw				Konbinations/Oberton
	1712 m				1709 m				3x v(AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ) oder δ(NA <sub>2</sub> ) <sup>[6]</sup>
	1551 m	1538 (9), 1551 (3)	(1412 m)*		1550 w	1543 (4)	1587 (46/3)	1080 (3/18)	v(NA <sub>2</sub> )
		1204 (18)	1255 m	1262 (16)		1212 (13)	1225 (34/29)	1304 (59/15)	v(CN)+δ(NA <sub>2</sub> )
	1107 vw	1112 (5)		1177 (2)		1105 (3)	1169 (5/0)	954 (0/0)	δ(NA <sub>2</sub> )
	1044 vw		1044 vw	1047 (10), sh					2x δ(NCN)
	955 w	959 (10)	940 w			956 (5)	875 (74/0)	659 (38/1)	δ(CNA)
		881 (3)					747 (267/2)	571 (59/0)	δ(CNA)
							654 (143/0)	497 (94/0)	δ(NA <sub>2</sub> )
	526 m, br		528 m, br				547 (46/0)	552 (133/1)	δ(NCN)
		499 (4)				493 (3)	507 (4/0)	443 (25/0)	δ(NA <sub>2</sub> )
		443 (3), 456 (7)				449 (5)	482 (23/0)	377 (17/0)	δ(NA <sub>2</sub> )
	697 vs, br	688 (100)	697 vs, br	689 (100)	657 vs,br	654 (100)	}		[MF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> (M = As, Sb)
		573 (7)		582 (8)		570 (7)			
	391 m	560 (6)	394 m	371 (19)					
		372 (20)				281 (32)			

Berechnungen für [H<sub>2</sub>NCNH(3HF)]<sup>+</sup> und [D<sub>2</sub>NCND(3HF)]<sup>+</sup> mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F= 0.98, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å<sup>4</sup>/μ] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (\*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

### 3.6.1.2.2 Theoretische Berechnungen

Das  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+$ -Kation wurde auf PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)-Niveau berechnet. Zusätzlich zur Geometrieoptimierung wurden die Schwingungsfrequenzen in harmonischer Näherung berechnet. Die quantenchemisch berechnete Struktur des  $[\text{H}_2\text{NCNH}(\text{3HF})]^+$ -Kations ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Durch das Anfügen von drei HF-Molekülen wird analog zu Abschnitt 3.1.3.3 eine bessere Übereinstimmung mit den beobachteten NH-Valenzschwingungen erreicht. Die Strukturoptimierung ergibt, dass das einzelne Proton am Stickstoffatom N1 nicht in der Ebene der  $\text{NH}_2$ -Gruppe angeordnet ist. Es stellt sich ein Torsionswinkel von  $88.8^\circ$  ein, welcher in Abbildung 6.2 rechts erkennbar ist. Beide CN-Bindungslängen  $d(\text{CN1})$  und  $d(\text{CN2})$  werden mit  $1.1573\text{\AA}$  berechnet.

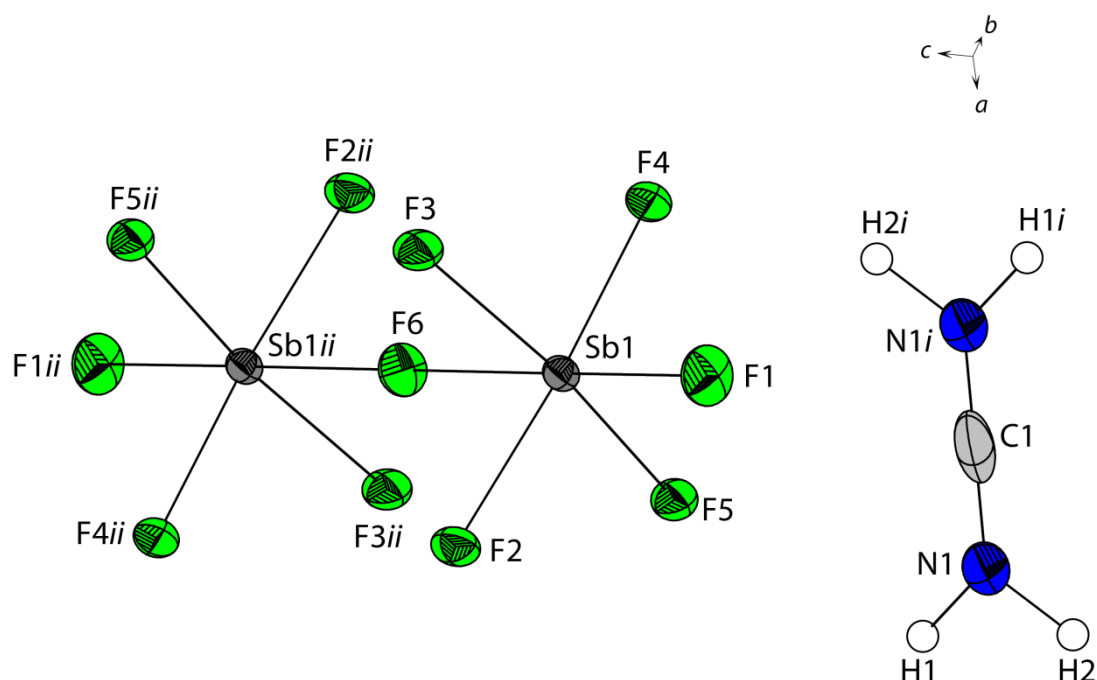


**Abbildung 6.2:** Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations  $[\text{H}_2\text{NCNH}(\text{HF})_3]^+$  unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), in der gedrehten Darstellung rechts wird der Torsionswinkel erkennbar.



### 3.6.1.2.3 Einkristallröntgenstruktur

$[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  wurde aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert. Die Verbindung liegt kristallin in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle vor. Die Struktur weist eine Fehlordnung auf. Abbildung 6.3 zeigt die Struktur. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel werden in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Das Kation ist inversionssymmetrisch bezüglich dem Kohlenstoffatoms C1 und das Anion bezüglich dem verbrückenden Fluoratom F6.



**Abbildung 6.6:**  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit [Symmetrietransformationen:  $i = 1-x, 1-y, 1-z$ ;  $ii = -x, -y, 2-z$ ].

**Tabelle 6.2:** Ausgewählte Bindungslängen (Å), in der Kristallstruktur von  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$

Bindungslängen [Å]	
C1-N1	1.210(5)
Sb1-F1	1.852(1)
Sb1-F2	1.858(2)
Sb1-F5	1.867(2)
Sb1-F6	2.023(1)

Durch die Inversionssymmetrie im Kation, ergibt sich eine Teilbesetzung der Protonenplätze. Im Mittel ist jede der vier Protonenplätze zu zwei Drittel besetzt. Das Inversionszentrum ist am Kohlenstoffatom positioniert, so dass beide CN-Bindungsabstände gleich groß (1.210(5) Å) sind. Das  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Anion besitzt ebenfalls ein Inversionszentrum, welches sich am Fluoratom F6 befindet, so dass  $\text{Fxi}$  ( $x = 1$  bis 5) durch die Symmetrioperation erzeugt werden. Der Bindungswinkel über das verbrückende Fluoratom F6 ist auf Grund der Inversionssymmetrie  $180^\circ$ . Eine Abweichung von zwei idealen eckenverknüpften Oktaedern ergibt sich aus den Bindungslängen und -winkeln. Der Abstand F6-Sb1 bzw. F6-Sb1*i* ist mit 2.023(1) Å erwartungsgemäß größer als die Abstände der Antimonatome zu den übrigen Fluoratomen (1.852(1) bis 1.857(1) Å) des Anions. Der kürzeste SbF-Abstand mit 1.852(1) Å liegt für die Bindung F1-Sb1 bzw. F1*ii*-Sb1*ii* vor, welche jeweils den längsten Abständen F6-Sb1 bzw. F6-Sb1*i* am Antimonatom gegenüberliegt.

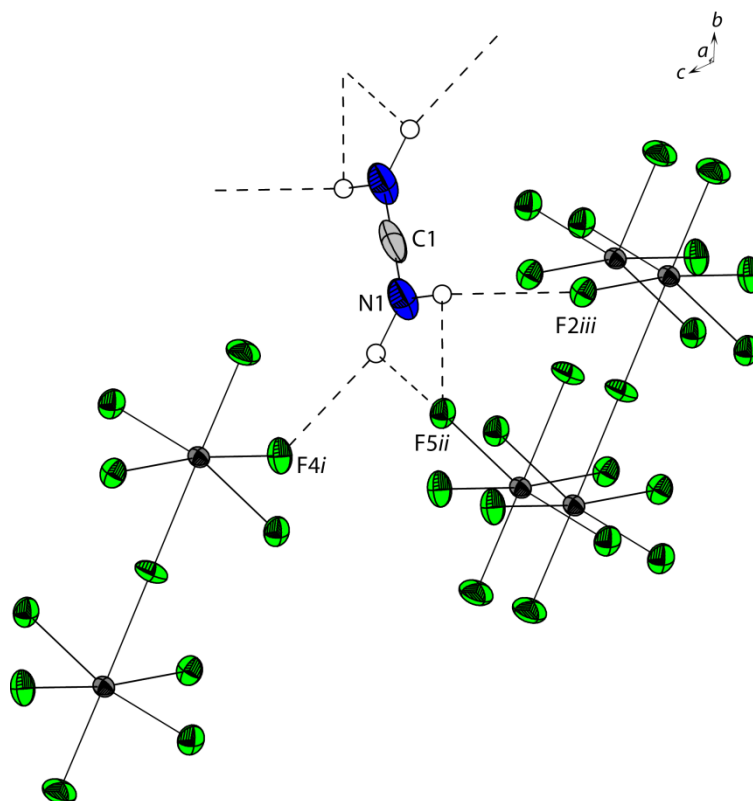
Die quantenchemisch berechneten Geometrieparameter stimmen gut mit den beobachteten Geometrieparametern des Kations in  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  überein. Die CN-Abstände werden mit 1.1573 Å etwas zu kurz berechnet. Im Experiment beträgt der NCN-Bindungswinkel  $180.0(3)^\circ$ , wohingegen das theoretisch berechnete Kation gewinkelt ist und einen NCN-Winkel von  $174.7034^\circ$  aufweist. In Tabelle 6.3 werden theoretische und experimentelle Geometrieparameter verglichen.

**Tabelle 6.4:** Vergleich experimentell erhaltener Abstände (d) und Winkel ( $\alpha$ ) von  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  mit den quantenchemisch berechneten Werten für das Kation  $[\text{H}_2\text{CNH}(3\text{HF})]^+$

	$[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$	$[\text{H}_2\text{NCNH}(3\text{HF})]^+$ PBE1PBE 6-311G(3df,3dp)
	exp.	
d(N1-H)	0.95(8) / 0.9(1)	1.0285
d(N2-H)	0.9(1) / 0.95(8)	1.0237 / 1.0237
d(C-N1)	1.210(5)	1.1573
d(C-N2)	1.210(5)	1.1573
$\alpha(\text{C-N1-H})$	141(6) / 122(5)	148.8872
$\alpha(\text{H-N1-H})$	96(8)	/
$\alpha(\text{C-N2-H})$	122(5) / 141(6)	119.5400 / 119.5400
$\alpha(\text{H-N2-H})$	96(8)	120.7051
$\alpha(\text{N1-C-N2})$	180.0(3)	174.7034

Abstände (d) / Å und Winkel ( $\alpha$ ) / °.

Die Daten der Kristallstrukturbestimmung gibt Tabelle 6.6 an. In Abbildung 6.7 ist ein größerer Ausschnitt aus der Kristallpackung dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind darin als gestrichelte Linien gezeichnet. Die Struktur ist stark drei-dimensional durch mäßig starke Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt.<sup>[8,9]</sup> Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel gibt Tabelle 6.5 an.



**Abbildung 6.7:** Blick entlang der *a*-Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ . Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet [Symmetrietransformationen:  $i = 1-x, 1-y, 1-z$ ;  $ii = -x, -y, 2-z$ ].

**Tabelle 6.5:** Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  [Symmetrietransformationen:  $i = 1-x, 1-y, 1-z$ ;  $ii = -x, -y, 2-z$ ].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D-H...A)	<(D-H...A)
N1-H1...F4 <i>i</i>	0.94	2.12(4)	3.027(5)	160(10)
N1-H1...F5 <i>ii</i>	0.94	2.29(9)	2.830(5)	112(7)
N1-H2...F2 <i>iii</i>	0.95	2.13(7)	2.875(5)	135(7)
N1-H2...F5 <i>ii</i>	0.95	2.29(9)	2.830(5)	116(7)

### 3.6.1.3 Experimenteller Teil

#### Synthese von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+[\text{SbF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid ( $\text{SbF}_5$ ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff ( $\text{HF}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ( $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}$ ; 186 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  (Trockeneis,  $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff und das gebildete Trimethylsilylfluorid werden über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  beständig sind.

#### Synthese $[\text{A}_2\text{NCNA}]^+[\text{AsF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid ( $\text{SbF}_5$ ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff ( $\text{HF}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet bei Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ( $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}$ ; 186 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  (Trockeneis,  $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff und das gebildete Trimethylsilylfluorid werden über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  beständig sind.

**Tabelle 6.5:** Strukturdaten von  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ 

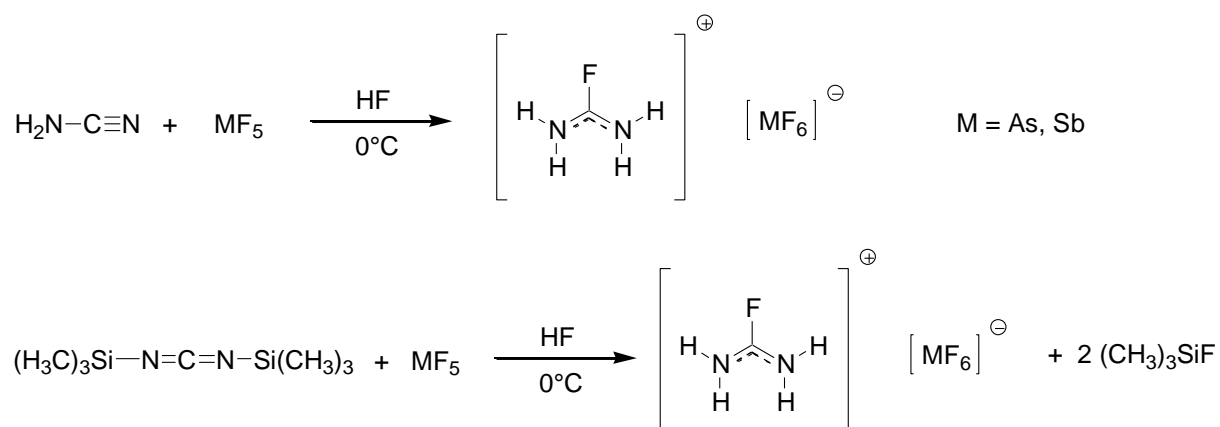
$[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$	
Summenformel	$\text{CH}_3\text{F}_{11}\text{N}_2\text{Sb}_2$
Molare Masse [g/mol]	495.55
Abmessungen [mm]	0.25 x 0.18 x 0.1
Kristallsystem	$P \bar{1}$
Raumgruppe	triklin
$a$ [Å]	5.1210(8)
$b$ [Å]	7.3720(8)
$c$ [Å]	7.4720(10)
$\alpha$ [°]	109.188(11)
$\beta$ [°]	105.204(13)
$\gamma$ [°]	99.723(11)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	246.81(6)
$Z$	1
$d_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	3.334
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	5.615
$F(000)$ , e	224
$T$ [K]	103(2)
Indizierungsbereiche $h, k, l$	$-5 \leq h \leq +6$ $-9 \leq k \leq +9$ $-9 \leq l \leq +8$
gesammelte Reflexe	1880
unabhängige Reflexe	966
$R_{\text{int}}$	0.0360
Parameter	86
$R(F)/wR(F^2)$ <sup>a</sup> (alle Daten)	0.0242/0.0505
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0195/0.0
GoF ( $F^2$ ) <sup>c</sup>	1.031
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å <sup>3</sup> ]	0.804/-1.042
Gerät	Oxford XCalibur

<sup>a)</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b)</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  und  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$  <sup>c)</sup>  $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$  ( $n$  = Anzahl der Reflexe;  $p$  = Gesamtzahl der Parameter).

### 3.6.2 Protoniertes Fluoroformamid $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ )

#### 2.6.2.1 Darstellung

Cyanamid bildet in Supersäuren  $\text{HF}/\text{MF}_5$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ) bei einer Reaktionstemperatur von  $0^\circ\text{C}$  die Salze  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ . Neben der Protonierung findet eine Addition von Fluorwasserstoff statt, so dass protoniertes Fluorofomanid gebildet wird. Setzt man Bis(trimethylsilyl)carbodiimid anstelle von Cyanamid ein, so wird als Reaktionsprodukt das identische Salz erhalten. Folgende Reaktionsgleichungen veranschaulichen die Darstellung:



Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Dabei kristallisieren die Salze des protonierten Fluoroformamids  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  aus. Sowohl das Hexafluoridoantimonat als auch das Hexafluoridoarsenat ist hydrolyseempfindlich und bei Raumtemperatur beständig.

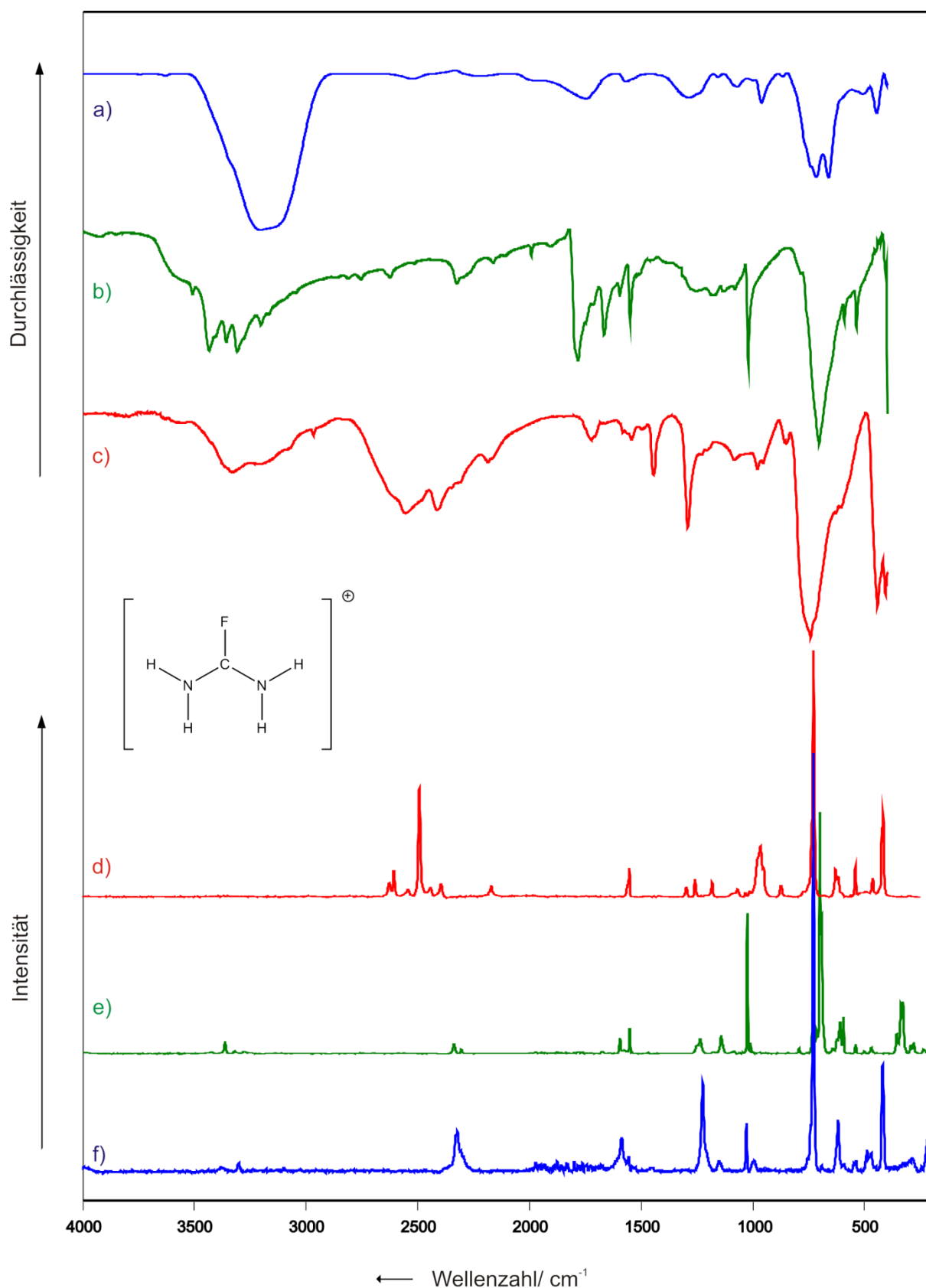
#### 3.6.2.2 Charakterisierung

##### 3.6.2.2.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

Abbildung 6.8 zeigt die IR- und Raman-Spektren von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ ,  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{F})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ . Für das, aus acht Atomen aufgebaute, Kation mit  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie werden 18 Schwingungen erwartet ( $\Gamma_{\text{vib}} = 7\text{A}_1 + 2\text{A}_2 + 6\text{B}_1 + 3\text{B}_2$ ). Die beobachteten Schwingungen wurden mit Hilfe der quantenchemisch berechneten Frequenzen für die Kationen  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+$  und  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{F})\text{ND}_2]^+$  zugeordnet. In Tabelle 6.5 werden die beobachteten und die berechneten Frequenzen aufgeführt.

Die für die Schwingungsspektren von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+$  werden je zwei antisymmetrische und zwei symmetrische  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungen berechnet. Das IR-Spektrum von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  zeigt zwei intensive Banden bei  $3427\text{ cm}^{-1}$  und bei  $3350\text{ cm}^{-1}$ , die den beiden antisymmetrischen  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungen zugeordnet werden. Bei  $3299\text{ cm}^{-1}$  und bei  $3191\text{ cm}^{-1}$  werden die symmetrischen  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungen beobachtet. Im IR-Spektrum von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$  ist bei  $3165\text{ cm}^{-1}$  lediglich eine etwa  $500\text{ cm}^{-1}$  breite Bande zu beobachten. Die CN-Valenzschwingung wird im IR-Spektrum von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$  bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, im IR-Spektrum von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  wird eine starke Bande bei  $1754\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Die zweite CN-Valenzschwingung ist im IR-Spektrum von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  als intensive Bande bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. An beiden CN-Valenzschwingungen ist laut Rechnung eine Deformationsschwingung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe beteiligt. Die theoretisch berechneten Schwingungsfrequenzen bei  $1746\text{ cm}^{-1}$  und  $1639\text{ cm}^{-1}$  stimmen gut mit den beobachteten Werten überein. Ein deutlicher Beleg für die HF-Addition ist das Auftreten einer CF-Valenzschwingung, welche in den  $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+$ -Salzen nicht zu finden ist. Besonders intensiv kann diese in den Schwingungsspektren von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  beobachtet werden. Die starke IR-Bande bei  $982\text{ cm}^{-1}$  sowie die intensive Raman-Linie bei  $990\text{ cm}^{-1}$  zeigen die CF-Valenzschwingung.  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$  zeigt eine Raman-Linie bei  $989\text{ cm}^{-1}$ . Die CF-Valenzschwingung wird theoretisch bei  $1006\text{ cm}^{-1}$  vorhergesagt und überschätzt die experimentellen Frequenzen nur geringfügig. Die Deformationsschwingungen  $\delta(\text{NH}_2)$ ,  $\delta(\text{NCN})$  und  $\delta(\text{NCF})$  wurden durch Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Werten zugeordnet. Schwingungen bei  $673\text{ cm}^{-1}$  (Ra),  $617\text{ cm}^{-1}$  (Ra),  $398\text{ cm}^{-1}$  (Ra),  $691\text{ cm}^{-1}$  (IR),  $580\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $372\text{ cm}^{-1}$  treten in den Schwingungsspektren von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$  auf und werden dem  $\text{AsF}_6^-$ -Anion zugeordnet. Dem  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Anion werden die IR-Banden bei  $685\text{ cm}^{-1}$  und  $546\text{ cm}^{-1}$  sowie die Raman-Linien bei  $660\text{ cm}^{-1}$  und  $295\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet.

Für die deuterierte Spezies  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{F})\text{ND}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$  werden zwei symmetrische und zwei antisymmetrische  $\text{ND}_2$ -Valenzschwingungen beobachtet. Die symmetrischen  $\text{ND}_2$ -Schwingungen treten bei  $2588\text{ cm}^{-1}$  (Ra),  $2523\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und  $2532\text{ cm}^{-1}$  (IR) auf. Die antisymmetrischen  $\text{ND}_2$ -Valenzschwingungen werden bei  $2473\text{ cm}^{-1}$  (Ra),  $2375\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und  $2391\text{ cm}^{-1}$  (IR) beobachtet. Die CF-Valenzschwingung wird für das  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{F})\text{ND}_2]^+$ -Kation bei  $926\text{ cm}^{-1}$  berechnet und der Raman-Linie bei  $927\text{ cm}^{-1}$  bzw. der IR-Bande bei  $940\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet.



**Abbildung 6.8:** Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von  $[\text{H}_2\text{NC(F)NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (a) und (f);  $[\text{H}_2\text{NC(F)NH}_2]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  (b) und (e);  $[\text{D}_2\text{NC(F)ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (c) und (d); (a), (b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.



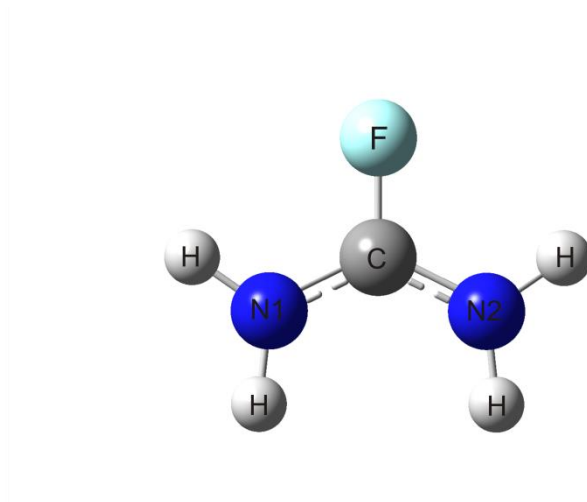
**Tabelle 6.6:** Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>] und Intensitäten für [A<sub>2</sub>CC(F)NA<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (A= H,D) und [H<sub>2</sub>NC(F)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup>

[H <sub>2</sub> NC(F)NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[D <sub>2</sub> NC(F)ND <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>2</sub> NC(F)NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>2</sub> NC(F)NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[D <sub>2</sub> NC(F)ND <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc (IR/Raman)	calc (IR/Raman)	
-141-		(3317 m)*	2588 (11), 2611 (6)	3427 s		3594 (392/27)	2668 (153/14)	v <sub>as</sub> (NA <sub>2</sub> )
		2532 m	2523 (3)	3350 s	3355 (5)	3591 (45/23)	2662 (27/11)	v <sub>as</sub> (NA <sub>2</sub> )
			2473 (44)	3299 s		3487 (19/135)	2527 (21/60)	v <sub>s</sub> (NA <sub>2</sub> )
	3165 vs, br	2391 m	2375 (6)	3192 s		3469 (421/0)	2508 (316/0)	v <sub>s</sub> (NA <sub>2</sub> )
		2303 (9)	2181 m, sh	2304 w, br	2316 (4)			v(CN) <sup>1</sup>
	1725 m, br		1693 w	1754 s		1746 (615/0)	1717 (488/0)	v(CN)+ δ(NA <sub>2</sub> )
			1511 w	1635 s		1639 (166/1)	1547 (206/3)	v(CN)+ δ(NA <sub>2</sub> )
		1556 (8)	1411 w	1564 m	1571 (7)	1544 (17/3)	1219 (1/2)	δ(NA <sub>2</sub> )
	1533 w		1255 m	1517 m	1519 (10)	1527 (69/5)	1141 (22/1)	δ(NA <sub>2</sub> )
	1247 m		1262 (5) (1223 (8))*					2x v(AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )
		1188 (20)		1138 w,br	1199 (6)	1079 (1/5)	892 (1/3)	δ(NA <sub>2</sub> )
	1033 w	1113(2)	(1145 (6))*	1092 w,br	1103 (8)	1025 (0/1)	813 (1/1)	δ(NA <sub>2</sub> )
	920 m	989 (11)	940 m	982 s	990 (58)	1006 (24/16)	926 (21/16)	v(CF)
		956 (2)			751 (2)	729 (15/0)	726 (26/0)	δ(NCN)
					687 (19)	639 (4/1)	465 (1/0)	δ(NA <sub>2</sub> )
						539 (423/0)	406 (204/0)	δ(NA <sub>2</sub> )
						532 (10/1)	481 (9/1)	δ(NCF)
						501 (0/0)	392 (0/0)	δ(NA <sub>2</sub> )
		493 (2)	495 (12)	490 m		469 (4/1)	392 (2/1)	δ(NCN)
		430 (4)	417 (8)		423 (3)	402 (0/0)	285 (0/0)	δ(NA <sub>2</sub> )
	673 vs	691 (100)	701 vs, br	685 vs,br	660 (100)			} [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> (bzw. [Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sup>-</sup> )
	617 vs	580 (12)		546 m				
	398 m	372 (25)	394 vs		295 (21)			

Berechnungen für [H<sub>2</sub>NC(F)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [D<sub>2</sub>NC(F)ND<sub>2</sub>]<sup>+</sup> mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F= 0.97, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å<sup>4</sup>/μ] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (\*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet. <sup>1</sup> = Schwingung von [H<sub>2</sub>NCNH]<sup>+</sup>, HF-Addition unvollständig.

### 3.6.2.2 Theoretische Berechnungen

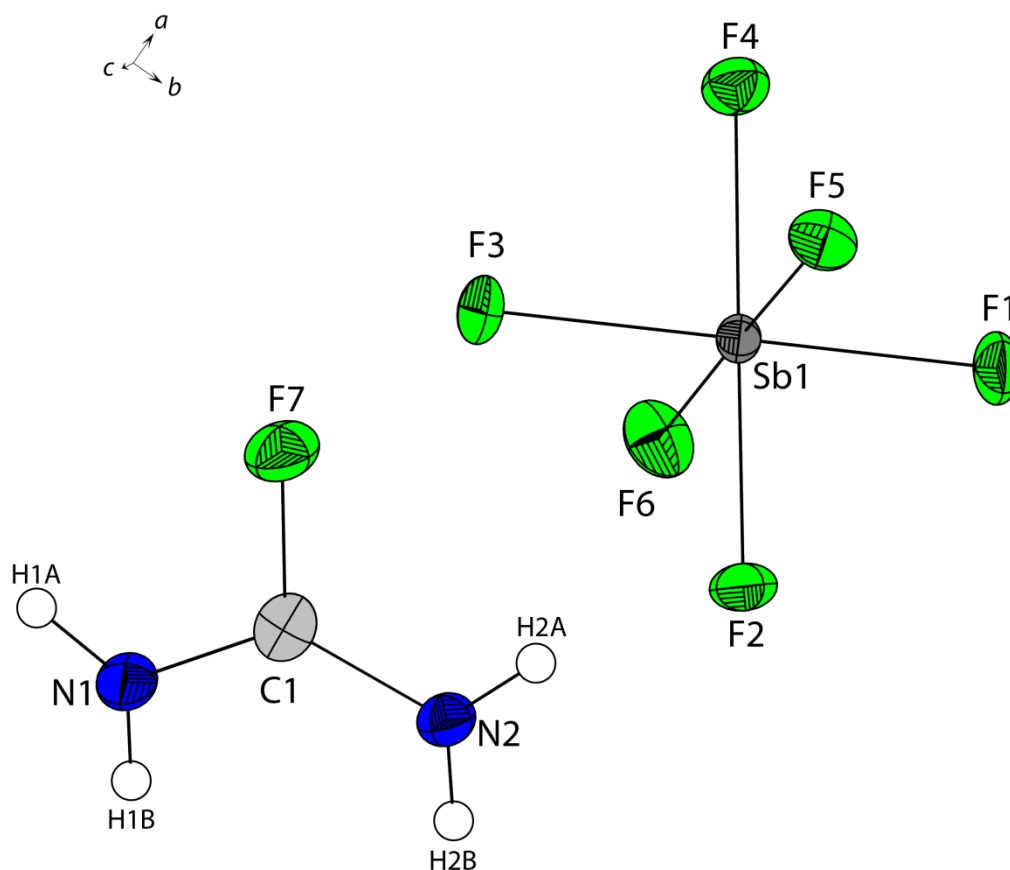
Die Struktur des  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+$ -Kations wurde quantenchemisch berechnet. Dazu wurde die DFT-Methode PBE1PBE mit dem Basissatz 6-311G(3df, 3pd) verwendet. Zusätzlich wurden die Schwingungsfrequenzen sowie ihre IR- und Raman-Aktivitäten berechnet. Die Rechnung ergibt ein Kation mit  $C_{2v}$ -Symmetrie, in dem die Atome einen CF-Bindungsabstand von 1.2633Å und zwei identische CN-Bindungsabstände von 1.2936Å besitzen. Die Struktur des  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+$ -Kations ist in Abbildung 6.9 dargestellt.



**Abbildung 6.9:** Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CF})\text{NH}_2]^+$  (PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)).

### 3.6.2.2.3 Einkristallröntgenstruktur

$[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  wurde aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P21/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 6.10 zeigt die Struktur. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst.



**Abbildung 6.10:**  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 6.7:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ .

Bindungslängen [Å]			
C1-N1	1.283(6)	C1-F7	1.325(6)
C1-N2	1.288(6)		
Winkel [°]			
N1-C1-N2	129.3(5)	N2-C1-F7	115.7(4)
N1-C1-F7	115.0(5)		

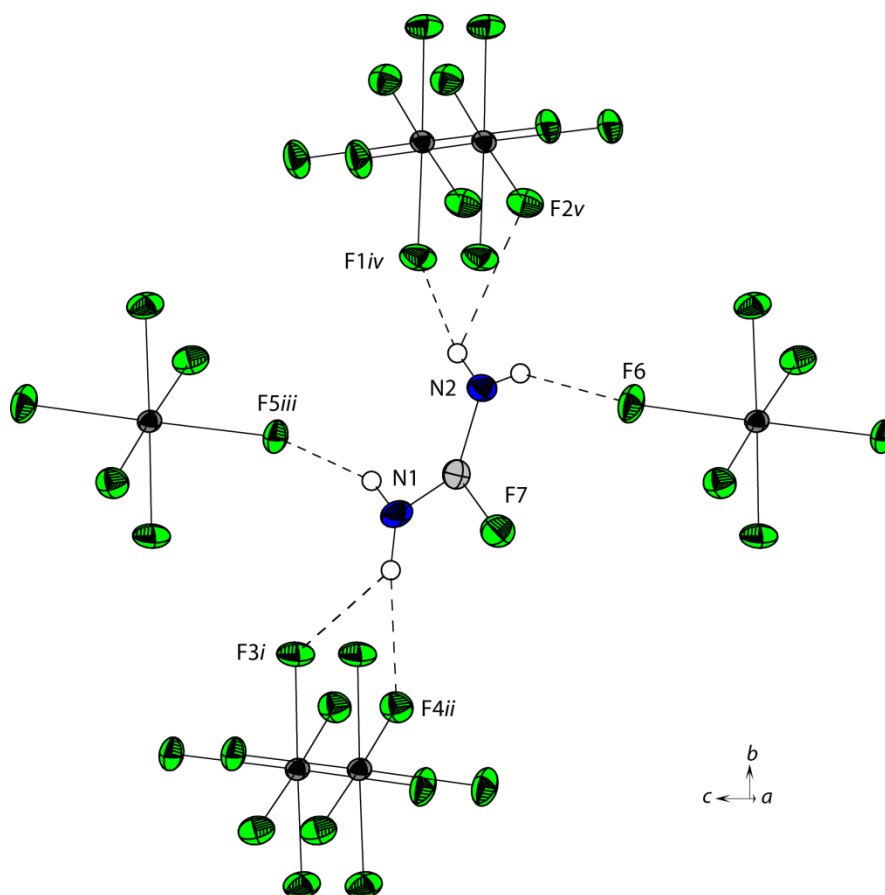
Das  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+$ -Kation hat eine CF-Bindungslänge von  $1.325(6)\text{\AA}$  sowie zwei unterschiedliche CN-Bindungslängen  $d(\text{CN}1) = 1.288(6)\text{\AA}$  und  $d(\text{CN}2) = 1.283(7)\text{\AA}$ . Der theoretisch berechnete CN-Abstand liegt bei  $1.2936\text{\AA}$  und stimmt gut mit den experimentellen Werten überein. Die CF-Bindung wird mit  $1.2633\text{\AA}$  zu kurz berechnet. Tabelle 6.8 fasst theoretische und experimentelle Geometrieparameter zusammen. Der beobachtete CF-Abstand von  $1.325(6)\text{\AA}$  entspricht einer CF-Einfachbindung.<sup>[7]</sup> Die SbF-Abstände liegen zwischen  $d(\text{SbF}3) = 1.871(3)\text{\AA}$  und  $d(\text{SbF}5) = 1.884(2)\text{\AA}$  im erwarteten Bereich eines  $\text{SbF}_6^-$ -Anions.

**Tabelle 6.8:** Vergleich experimentell erhaltener Abstände (d) und Winkel ( $\alpha$ ) von  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CF})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  mit den quantenchemisch berechneten Werten für das Kation  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CF})\text{NH}_2]^+$

	$[\text{H}_2\text{N}(\text{CF})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ exp.	$[\text{H}_2\text{N}(\text{CF})\text{NH}_2]^+$ PBE1PBE 6-311G(3df,3dp)
d(N1-H)	0.82(7) / 0.78(6)	0.9969 / 0.9948
d(N2-H)	0.82(7) / 0.73(5)	0.9969 / 0.9948
d(C-N1)	1.288(6)	1.2936
d(C-N2)	1.283(7)	1.2936
d(C-F)	1.325(6)	1.2633
$\alpha(\text{C-N1-H})$	119(5) / 119(4)	119.1927 / 122.1266
$\alpha(\text{H-N1-H})$	122(6)	118.6807
$\alpha(\text{C-N2-H})$	117(4) / 115(4)	119.1927 / 122.1266
$\alpha(\text{H-N2-H})$	128(5)	118.6807
$\alpha(\text{N1-C-F})$	115.8(4)	116.5062
$\alpha(\text{N2-C-F})$	115.0(4)	116.5062
$\alpha(\text{N1-C-N2})$	129.3(5)	126.9876

Abstände (d) /  $\text{\AA}$  und Winkel ( $\alpha$ ) /  $^\circ$ .

In Abbildung 6.11 ist ein größerer Ausschnitt aus der Kristallpackung dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen Wasserstoffbrückenbindungen. Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel gibt Tabelle 6.9 an. Es handelt sich um mäßig starke Bindungen.<sup>[8,9]</sup> Die Daten der Kristallstruktur sind in Tabelle 6.10 zusammenfasst.



**Abbildung 6.9:** Blick entlang der *a*-Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CF})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ . Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet [Symmetrietransformationen: *i* = -*x*, -*y*, 1-*z*; *ii* = 1-*x*, -*y*, 1-*z*; *iii* = 1+*x*, *y*, 1+*z*; *iv* = -1+*x*, 0.5-*y*, 0.5+*z*; *v* = *x*, 0.5-*y*, 0.5+*z*].

**Tabelle 6.9:** Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CF})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ . [Symmetrietransformationen: *i* = -*x*, -*y*, 1-*z*; *ii* = 1-*x*, -*y*, 1-*z*; *iii* = 1+*x*, *y*, 1+*z*; *iv* = -1+*x*, 0.5-*y*, 0.5+*z*; *v* = *x*, 0.5-*y*, 0.5+*z*]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D-H...A)	<(D-H...A)
N1-H1A...F3 <i>i</i>	0.81	2.40(5)	2.882(5)	120(4)
N1-H1A...F4 <i>ii</i>	0.81	2.19(5)	2.950(6)	157(5)
N1-H1B...F5 <i>iii</i>	0.76	2.12(5)	2.835(5)	158(5)
N2-H1A...F6	0.82	2.18(6)	2.936(5)	153(5)
N2-H2B...F1 <i>iv</i>	0.78	2.11(6)	2.877(5)	168(5)
N2-H2A...F2 <i>v</i>	0.82	2.43(6)	2.768(4)	106(4)

### 3.6.2.3 Experimenteller Teil

#### Synthese von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid ( $\text{SbF}_5$ ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff ( $\text{HF}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ( $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}$ ; 186 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 15 min auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt (Eisbad) und danach auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  (Trockeneis,  $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff sowie das gebildete Trimethylsilylfluorid werden über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute, die raumtemperaturbeständig sind.

#### Synthese von $[\text{A}_2\text{NC}(\text{F})\text{NA}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid ( $\text{AsF}_5$ ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid ( $\text{AF}$ ,  $\text{A} = \text{H}, \text{D}$ ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ( $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}$ ; 186 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 15 min auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  (Eisbad) erwärmt und danach auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  (Trockeneis,  $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid sowie das gebildete Trimethylsilylfluorid werden über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute, die raumtemperaturbeständig sind.

**Tabelle 6.10:** Strukturdaten von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ 

$[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$	
Summenformel	$\text{CH}_4\text{F}_7\text{N}_2\text{Sb}$
Molare Masse [g/mol]	298.81
Abmessungen [mm]	0.4 x 0.4 x 0.1
Kristallsystem	$P21/c$
Raumgruppe	monoklin
$a$ [Å]	5.1049(5)
$b$ [Å]	17.8814(17)
$c$ [Å]	7.8424(8)
$\alpha$ [°]	90.0
$\beta$ [°]	105.322(11)
$\gamma$ [°]	90.0
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	690.43(12)
$Z$	4
$d_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.875
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	4.075
$F(000)$ , e	552
$T$ [K]	100(2)
Indizierungsbereiche $h, k, l$	$-5 \leq h \leq +6$ $-15 \leq k \leq +22$ $-9 \leq l \leq +8$
gesammelte Reflexe	2865
unabhängige Reflexe	1345
$R_{\text{int}}$	0.0266
Parameter	116
$R(F)/wR(F^2)$ <sup>a</sup> (alle Daten)	0.0313/ 0.0649
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0346/0.0
GoF ( $F^2$ ) <sup>c</sup>	1.059
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å <sup>3</sup> ]	0.944/ -0.861
Gerät	Oxford XCalibur

<sup>a)</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b)</sup>  $wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (w(F_o^2))]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  und  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$  <sup>c)</sup>  $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$  ( $n$  = Anzahl der Reflexe;  $p$  = Gesamtzahl der Parameter).

### 3.6.3 Fazit

Die Umsetzung von Cyanamid in den konjugierten Brønsted-Lewis-Säuren HF/SbF<sub>5</sub> und AF/AsF<sub>5</sub> (A = H, D) führt abhängig von der Reaktionstemperatur zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten. Erfolgt eine Umsetzung bei -50°C wird Cyanamid unter Bildung eines Kations der Form [A<sub>2</sub>CNCA]<sup>+</sup> (A = H; D) protoniert. Wählt man eine Temperatur von 0°C, während der Reaktion, wird zusätzlich zur Protonierung Fluorwasserstoff addiert. Man erhält das Kation des protonierten Fluoroformamids [H<sub>2</sub>NC(F)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Wird anstelle von Cyanamid Bis(trimethylsilyl)carbodiimid verwendet, kommt man zu gleichen Ergebnissen. Die Salze wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert, zudem wurde von [H<sub>2</sub>NCNH]<sup>+</sup> [Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup> und [H<sub>2</sub>NC(F)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Zum Vergleich wurde das Kation [A<sub>2</sub>NCNA(3HF)]<sup>+</sup> und [A<sub>2</sub>NC(F)NA<sub>2</sub>]<sup>+</sup> mit (A = H; D) quantenchemisch berechnet. Die hygroskopischen Salze [H<sub>2</sub>NC(F)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [H<sub>2</sub>NC(F)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> sind raumtemperaturstabil. Die Salze des protonierten Cyanamids sind ebenfalls hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb von -40 °C beständig.



### 3.6.4 Literatur

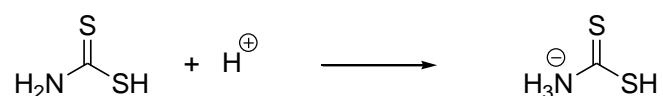
- [1] Falbe J., Regitz M., *Römpch Chemie Lexikon*, Band 2, Georg Thieme Verlag, 9. erweiterte und neu bearbeitete Auflage **1990**, Stuttgart - New York.
- [2] Jabs W., Winnewisser M., Belov S. G. P., et al., *Mol. Phys.* **1999**, 97, 213–238.
- [3] Ebeling J., Wiblmayr W., Aigner E., SKW Trostberg DE 3439367 A1 **1984**.
- [4] A. Frank, N. Caro, Deutsches Reichspatent DRP 88363 **1895**.
- [5] Bagno A., Bujnicki B., Bertrand S., et. al., *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 523–536.
- [6] Gronert S., Keefee J. R., *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6343–6352.
- [7] Klapötke T. M., Tornieporth-Oetting I. C., *J. Fluorine Chem.* **1993**, 65, 127–132.
- [8] Hollemann A. F., Wiberg E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter **2007**, Berlin – New York.
- [9] Steiner T., *Angew. Chem.* **2002**, 144, 50–80.
- [10] Szatyłowicz H., *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, 21, 897–914.

### 3.7 Protonierte Dithiocarbamidsäure $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb)

#### 3.7.1 Einleitung

Dithiocarbamidsäure wurde vermutlich bereits 1873 von *Mulder* aus Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Salzsäure hergestellt und die „farblosen, nadelförmigen Kristalle von saurerer Reaktion“ als „Sulfocarbaminsäure“ formuliert.<sup>[1]</sup> Die Verbindung ist deutlich stabiler als die Sauerstoff enthaltende analoge Carbamidsäure, deren Struktur bisher nur durch quantenchemische Rechnungen<sup>[2]</sup> und seit 1999 auch durch ein IR-Spektrum<sup>[3]</sup> untersucht wurde. Etwa einhundert Jahre nach der Entdeckung durch *Mulder* optimierte *Gattow* und *Hahnkamm* die Synthese von Dithiocarbamidsäure.<sup>[4]</sup> Auf Grund der von diesem Zeitpunkt an bekannten Synthesemöglichkeit wurden Leitfähigkeitsuntersuchungen der wässrigen Lösung<sup>[5]</sup>, das Zersetzungsverhalten und Theorien zur Struktur ebenso wie ein IR-Spektrum<sup>[6]</sup> veröffentlicht. Jedoch existiert eine Einkristallröntgenstruktur der freien Säure nicht, lediglich deren Alkalimetallsalze<sup>[7]</sup> konnten röntgenographisch charakterisiert werden. Die Metallsalze (Fe, Ni, Cu, Cd, Pb, Bi, Se, Te, Na) von alkylsubstituierten Derivaten der Dithiocarbamidsäure finden beispielsweise Anwendung als Vulkanisationsbeschleuniger oder im Pflanzenschutz. Sie werden als Fungizide z.B. unter den Trivialnamen *Maneb*, *Zineb*, *Nabam*, *Ferbam* oder *Cufraneb* verwendet.<sup>[8]</sup>

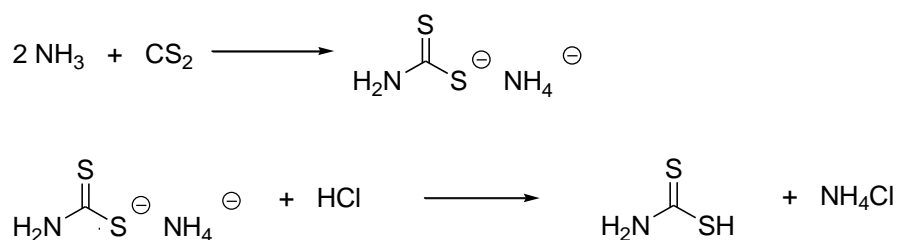
Um die protonierte Form von Dithiocarbamidsäure herzustellen titrierten *Gattow* und *Hahnkamm* potentiometrisch und konduktometrisch die wässrige Lösung mit Salzsäure. Die Experimente konnten jedoch eine Protonierung, analog zu Aminosäuren, entsprechend der folgenden Gleichung nicht nachweisen<sup>[6]</sup>:



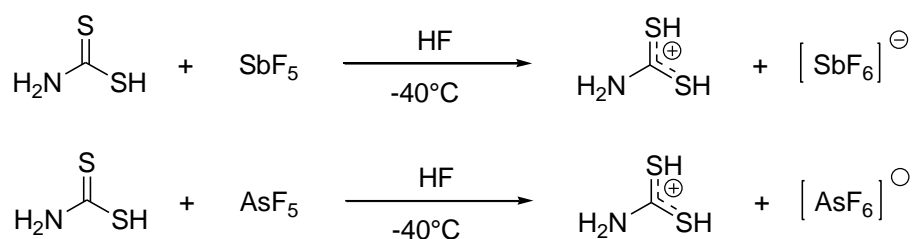
Das Verhalten von Dithiocarbamidsäure in Supersäuren ist bis dato nicht bekannt und wird in dieser Arbeit untersucht. Die Fragestellung, ob eine Protonierung am Stickstoff oder am formal doppelt gebundenen Schwefelatom erfolgt steht dabei im Vordergrund.

### 3.7.2 Darstellung

Dithiocarbaminsäure wurde nach *Gattow* durch stöchiometrische Umsetzung von Ammoniumdithiocarbamat mit Salzsäure hergestellt. Ammoniumdithiocarbamat kann aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak synthetisiert werden.<sup>[6]</sup> Die Reaktionsstufen können durch folgende Gleichungen beschrieben werden:



Die Salze  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  bilden sich quantitativ bei der Reaktion von Dithiocarbaminsäure in den supersauren Systemen HF/MF<sub>5</sub> (M = As, Sb) nach folgenden Gleichungen:

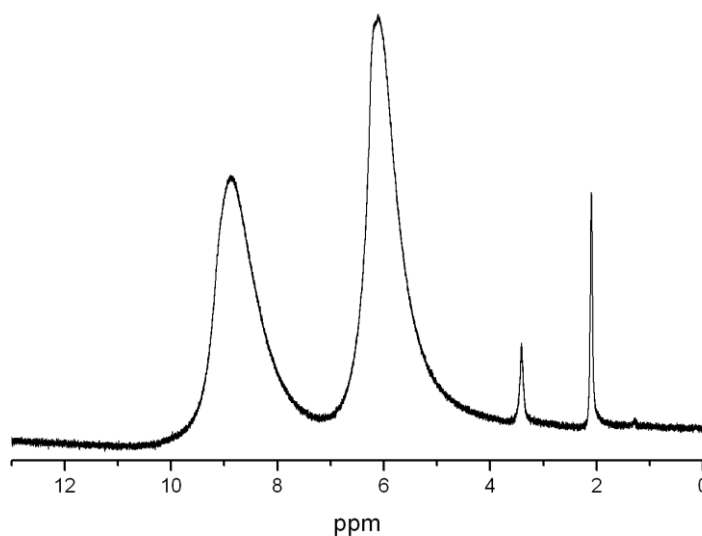


Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Dabei kristallisieren die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Salze aus, wobei sich sowohl das Hexafluoridoarsenat als auch das Hexafluoridoantimonat oberhalb von -20 °C zersetzen.

### 3.7.3 Charakterisierung

#### 3.7.3.1 Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Das Spektrum zeigt zwei breite Signale bei 6.05 ppm und bei 8.95 ppm. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 6.05 ppm wird den Protonen der beiden SH-Gruppen, das Signal bei 8.95 ppm den Protonen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe zugeordnet. Das Signal der  $\text{NH}_2$ -Gruppe liegt im üblichen Bereich. Das Signal von SH-Gruppen wird im Bereich von 4 bis 6 ppm erwartet und tritt mit 6.05 ppm bei geringfügig höherer chemischer Verschiebung auf, was sich durch die Entschirmung in Folge der positiven Ladung des Molekülkations erklärt.<sup>[9]</sup> Das Verhältnis der beiden Signalflächen (Integrale) beträgt 2 : 2.33 und weicht damit geringfügig vom theoretisch zu erwartenden Verhältnis 2:2 ab. Jedoch lässt die Signalform im vorliegenden Fall keine exaktere integrale Bestimmung zu. Das Signal bei 3.40 ppm wurde durch Wasser verursacht, welches an der Außenwand des FEP-Inlayers kondensierte. Durch gezielte Zugabe von Wasser und einem damit verbundenen Anstieg der Intensität des Signals in einem weiteren Versuch konnte dies verifiziert werden.



**Abbildung 7.1:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (400 MHz,  $\text{SO}_2$ ,  $-44\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Das  $^{14}\text{N}$ -NMR Spektrum zeigt ein Signal der  $\text{NH}_2$ -Gruppe bei -233 ppm (s,  $\text{NH}_2$ ), im  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum kann das Signal bei -59 ppm (s,  $\text{AsF}_6^-$ ) den sechs Fluoratomen des Hexafluoridoarsenat Anions zugeordnet werden. Die chemischen Verschiebungen liegen im erwarteten Bereich. Tabelle 7.1 fasst die beobachteten Verschiebungen zusammen.

**Tabelle 7.1:** Übersicht der NMR-Verschiebungen  $\delta/\text{ppm}$  von  $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$

	$^1\text{H}$	$^{14}\text{N}$	$^{19}\text{F}$
<b><math>\text{NH}_2</math></b>	6.05 (s, 2H)	-233 (s)	-
<b><math>\text{C}(\text{SH})_2</math></b>	8.95 (s, 2H)	-	-
<b><math>\text{AsF}_6^-</math></b>	-	-	-59 (s)

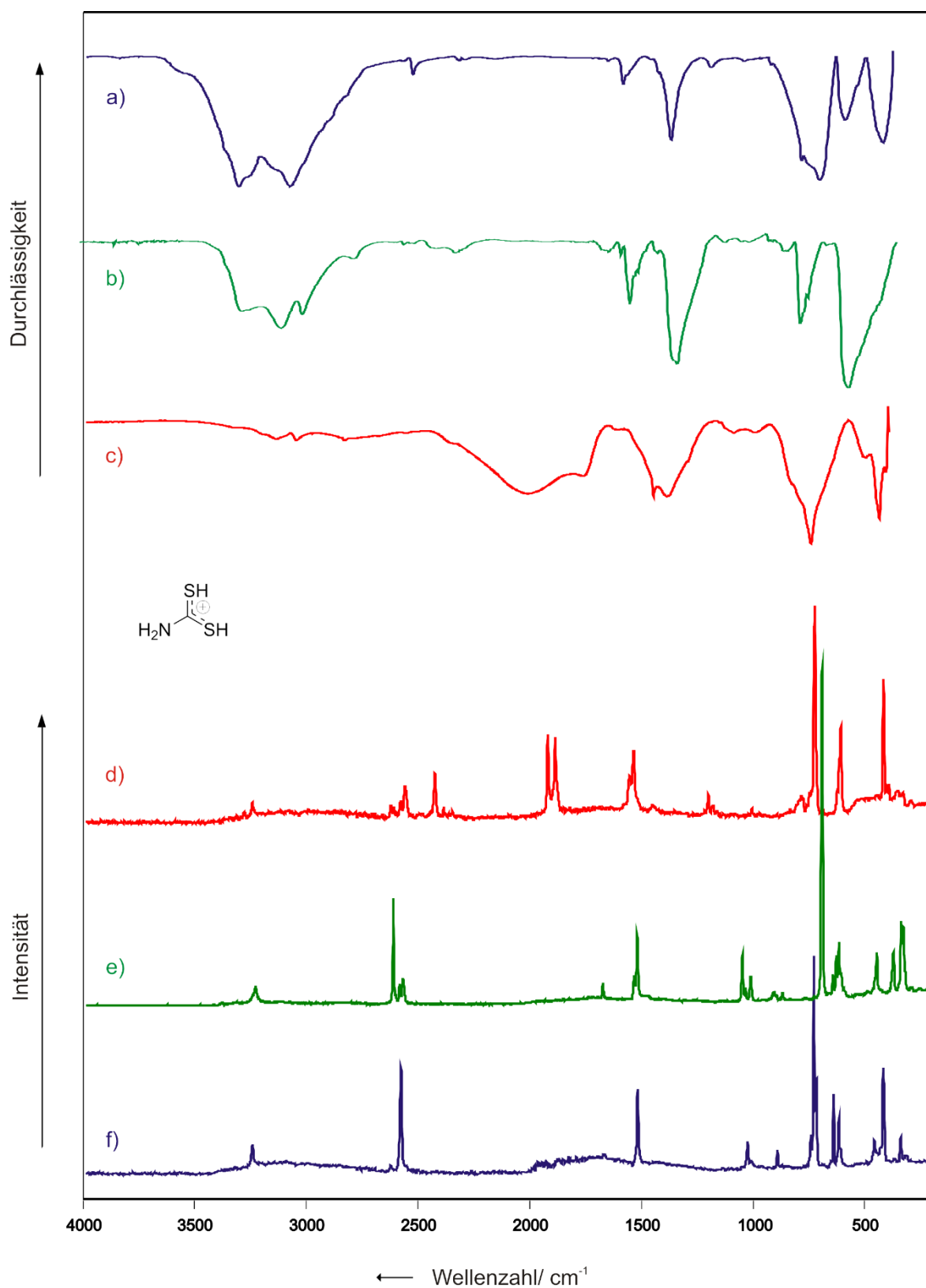
### 2.7.3.2 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

In Abbildung 7.2 sind die IR- und Raman-Spektren von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{D}_2\text{NC}(\text{SD})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  dargestellt. Für das achttatomige Kation werden 18 Grundschnwingungen erwartet. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den Schwingungsmoden der quantenchemischen Rechnung. In Tabelle 7.2 werden die beobachteten und theoretischen Schwingungsfrequenzen zugeordnet.

Die Schwingungsspektren von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{MF}_6]^-$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ) zeigen im Bereich oberhalb von  $3000\text{ cm}^{-1}$  Valenzschwingungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe. In den IR-Spektren sind sehr intensive und breite Banden zu sehen, während in den Raman-Spektren jeweils nur eine Linie bei  $3243\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ ) bzw. bei  $3127\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ ) beobachtet wird. Die im Raman-Spektrum beobachtbaren Frequenzen werden der symmetrischen  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingung zugeordnet. Die beiden erwarteten SH-Valenzschwingungen sind im Spektrum von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  bei  $2602\text{ cm}^{-1}$  und bei  $2573\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten und haben damit eine Differenz von  $29\text{ cm}^{-1}$ . In sehr guter Übereinstimmung dazu werden die theoretisch berechneten Schwingungen bei  $2648\text{ cm}^{-1}$  und  $2618\text{ cm}^{-1}$  mit einer Differenz von  $30\text{ cm}^{-1}$  erhalten. Das Spektrum von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  zeigt eine intensive Linie bei  $2568\text{ cm}^{-1}$ , wobei etwa  $30\text{ cm}^{-1}$  blauverschoben eine schwache Linie auftritt. Auffällig ist die nahezu identische Intensitätsverteilung der beiden SD-Valenzschwingungen bei  $1899\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1865\text{ cm}^{-1}$ . Die quantenchemisch berechneten Werte überschätzen mit  $1902\text{ cm}^{-1}$  und  $1880\text{ cm}^{-1}$  die Beobachtung nur gering. Allein die Tatsache, dass zwei SH- bzw. SD-Valenzschwingungen in den Spektren auftreten belegt jedoch nicht eindeutig die Struktur des

Kations, denn im IR-Spektrum (Suspension in Nujol) der unprotonierten Dithiocarbamidsäure<sup>[6]</sup> tritt ebenfalls eine aufgespaltene Bande bei  $2470\text{ cm}^{-1}$  und bei  $2380\text{ cm}^{-1}$  auf. Man kann die Aufspaltung auch durch unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallpackung erklären. Im Unterschied zur protonierten Dithiocarbamidsäure ist jedoch die Differenz von  $90\text{ cm}^{-1}$  zwischen den beiden Schwingungsfrequenzen wesentlich größer und die Frequenzen selbst liegen auch um ca.  $130\text{ cm}^{-1}$  (niedrigere Frequenz) bzw.  $190\text{ cm}^{-1}$  (höhere Frequenz) blauverschoben vor.

Sowohl die CN-Valenzschwingung als auch die CS-Valenzschwingung tritt gemeinsam mit einer Deformationsschwingung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe auf. Die CN-Valenzschwingung von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$  wird der Raman-Linie bei  $1490\text{ cm}^{-1}$  bzw. IR-Bande bei  $1431\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet,  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$  zeigt diese bei  $1492\text{ cm}^{-1}$  (Ra) und  $1490\text{ cm}^{-1}$  (IR). Die Zuordnung der übrigen Deformationsschwingungen erfolgte mit Hilfe der quantenchemischen Rechnung.



**Abbildung 7.2:** Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (a) und (f);  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$  (b) und (e);  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SD})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (c) und (d); (a),(b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

**Tabelle 7.1:** Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>] und Intensitäten für [A<sub>2</sub>NC(SH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (A= H,D) und [H<sub>2</sub>NC(SH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

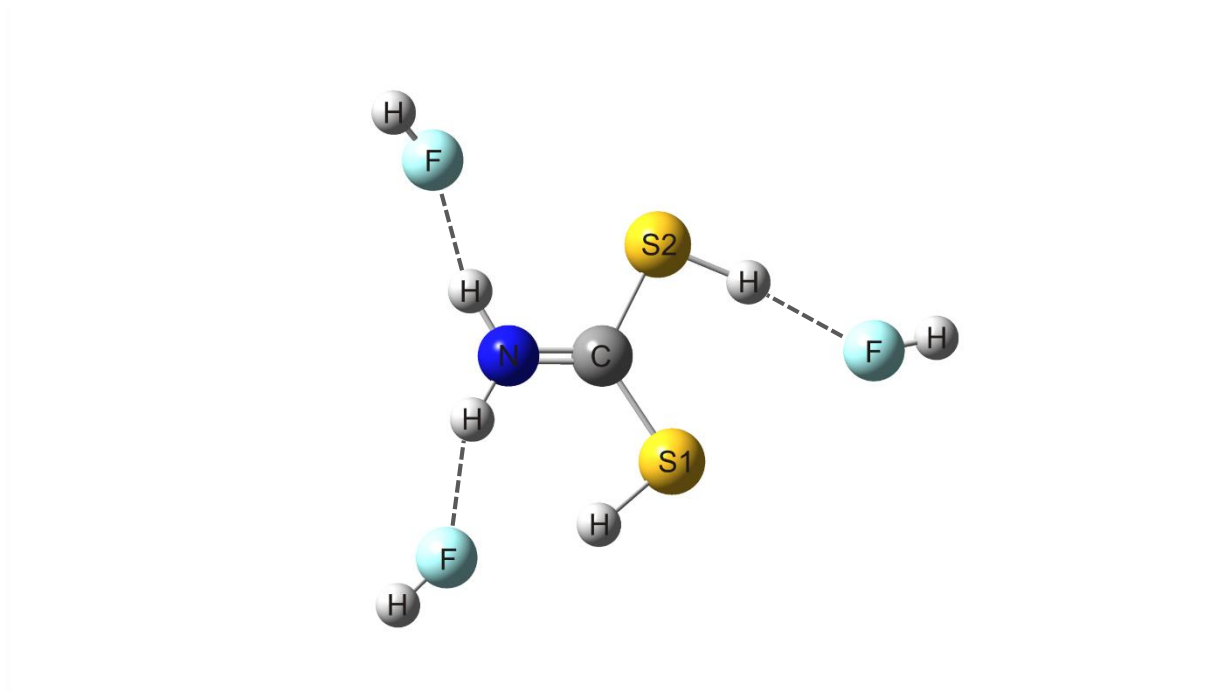
	[H <sub>2</sub> NC(SH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[D <sub>2</sub> NC(SD) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>2</sub> NC(SH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [SbF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		[H <sub>2</sub> NC(SH) <sub>2</sub> (3HF)] <sup>+</sup>	[D <sub>2</sub> NC(SD) <sub>2</sub> (3HF)] <sup>+</sup>	Zuordnung
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc (IR/Raman)	calc (IR/Raman)	
-156-	3338 vs,br			(3244 (9))*	3299 s,br		3566 (469/69)	2645 (250/34)	v <sub>as</sub> (NA <sub>2</sub> )
	3108 vs,br	3243 (13)	(3042 w)*	2413 (21)	3127 s,br	3230 (6)	3438 (519/125)	2489 (314/56)	v <sub>s</sub> (NA <sub>2</sub> )
			2824 w						2x v(CN)
	2564 w	2568 (48)	1987 s, br	1899 (40) (2601 (3))*	2595 w	2602 (32)	2648 (55/141)	1902 (27/71)	v(SH)
				1865 (39) (2549 (16))*		2573 (4)	2618 (230/141)	1880 (112/69)	v(SH)
			1744 m, sh						?
	1641 w		1054 w	1069 (13)		1649 (5)	1684 (135/4)	1190 (6/2)	δ̃(NA <sub>2</sub> )
	1431 m	1490 (38)	(1420 s)*	1509 (33)	1490 vs,br	1492 (21)	1520 (90/18)	1547 (190/20)	v(CN) + δ̃(NA <sub>2</sub> )
	1252 w		1355 s		1248 vw		1307 (89/0)	1157 (107/1)	δ̃(NA <sub>2</sub> )
		990 (13)				1014 (14)	1024 (32/9)	758 (3/8)	δ̃(CSA)
						974 (8)	1001 (2/5)	711 (18/2)	δ̃(CSA)
	853 s,sh	854 (9)		744 (13)	870 s	873 (4)	887 (63/2)	795 (22/1)	v(CS) + δ̃(NA <sub>2</sub> )
						832 (3)	731 (75/0)	511 (32/0)	δ̃(NA <sub>2</sub> )
			457 w,sh				683 (61/0)	489 (24/0)	δ̃(NA <sub>2</sub> )
		599 (34)				603 (9)	617 (13/15)	286 (62/1)	δ̃(SCS)
							563 (11/0)	594 (21/0)	δ̃(NCS) <sub>oop</sub>
							437 (22/3)	392 (19/3)	δ̃(NCS) <sub>ip</sub>
		414 (8)				403 (15)	433 (3/1)	584 (13/14)	δ̃(CSA)
						329 (15)	306 (36/1)	317 (6/0)	δ̃(CSA)
		293 (11)				293 (24)	297 (41/1)	286 (62/1)	δ̃(SCS)
		105 (51)							Gitter
	664 vs,br	689 (100)	703 vs,br	686 (100)	658 vs,br	651 (100)			} [MF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> (M = As, Sb)
		575 (21)		566 (44)		575 (18)			
	395 s	373 (44)	392 s	377 (64)					

Berechnungen für [H<sub>2</sub>NC(SH)<sub>2</sub>(3HF)]<sup>+</sup> und [H<sub>2</sub>NC(SD)<sub>2</sub>(3HF)]<sup>+</sup> mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F=0.99, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å<sup>4</sup>/μ] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen, in Klammern mit nachgestelltem Stern (\*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.



### 3.7.3.3 Theoretische Berechnungen

Die Struktur der  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit wurde auf PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)-Niveau berechnet. Zusätzlich erfolgte die Berechnung von Schwingungsmoden mit ihrer IR- bzw. Raman-Aktivität in harmonischer Näherung. Abbildung 7.3 zeigt die berechnete  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit. Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 7.3 zusammenfasst.



**Abbildung 7.3:** Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2(3\text{HF})]^+$  unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G(3df,3pd).

Die quantenchemische Berechnung liefert einen CN-Bindungsabstand von  $1.3058\text{\AA}$  und die annähernd identischen CS-Bindungsabstände  $d(\text{CS1}) = 1.7145\text{\AA}$  bzw.  $d(\text{CS2}) = 1.7172\text{\AA}$ . Die CN-Bindungslänge liegt formal zwischen den Abständen einer CN-Einfach-Bindung ( $1.47\text{\AA}$ ) und einer CN-Doppelbindung ( $1.22\text{\AA}$ ).<sup>[10]</sup> Die CN-Bindungslänge ist um 2pm kürzer berechnet als sie im Dithiocarbat-Anion beobachtet wird (Einkristallröntgenstruktur von Ammoniumdithiocarbat<sup>[11]</sup>). Die CS-Bindungen liegen im Bereich zwischen CS-Einfach-Bindungen ( $1.61\text{\AA}$ ) und einer CS-Doppelbindung ( $1.61\text{\AA}$ ). Erwartungsgemäß sind die theoretischen CS-Bindungslängen  $d(\text{CS1}) = 1.7145\text{\AA}$  bzw.  $d(\text{CS2}) = 1.7172\text{\AA}$  der protonierten Säure etwa 2pm länger als im Dithiocarbat-Anion. Die Bindungswinkel  $\alpha(\text{N-C-S1})$ ,  $\alpha(\text{N-C-S2})$  und  $\alpha(\text{S1-C-S2})$  liegen im Bereich  $120\pm 3^\circ$ . Der Winkel  $\alpha(\text{N-C-S1})$  ist erwartungsgemäß mit  $123.3365^\circ$  etwas größer als der Winkel  $\alpha(\text{N-C-S2})$  mit  $118.1741^\circ$ . Tabelle 7.3 fasst die Geometrieparameter von theoretisch berechneter Struktur und der Einkristallröntgenstruktur von Ammoniumdithiocarbat zusammen.

**Tabelle 7.3:** Quantenchemisch berechnete Geometrieparameter für das Kation mit HF-Kontakten  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2(3\text{HF})]^+$  und experimentelle Daten von  $\text{NH}_4^+[\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]^-$

	$[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2(3\text{HF})]^+$ PBE1PBE 6-311G(3df,3dp)	$\text{NH}_4^+[\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]^-$ exp. <sup>[11]</sup>
d(N-H)	1.0162 / 1.0124	
d(N-C)	1.3058	1.326(3) / 1.321(3)
d(C-S1)	1.7150	1.709(2) / 1.705(2)
d(C-S2)	1.7172	1.705(2) / 1.706(2)
d(S1-H)	1.3479	/
d(S2-H)	1.3499	/
$\alpha(\text{C-N-H})$	120.4383 / 121.1341	/
$\alpha(\text{H-N-H})$	118.4270	/
$\alpha(\text{N-C-S1})$	123.3365	119.1(2)
$\alpha(\text{N-C-S2})$	118.1741	117.7(2)
$\alpha(\text{C-S1-H})$	96.2916	/
$\alpha(\text{C-S2-H})$	95.9898	/

Abstände (d) / Å und Winkel ( $\alpha$ ) / °.

### 3.7.4 Fazit

Die Umsetzung von frisch hergestellter Dithiocarbamidsäure in den konjugierten Brønsted-Lewis-Säuren HF/SbF<sub>5</sub> und AF/AsF<sub>5</sub> (A = H; D) führt zu den Salzen [H<sub>2</sub>NC(SH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [H<sub>2</sub>NC(SH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [D<sub>2</sub>NC(SD)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Die farblosen Verbindungen sind unter Schutzgasbedingungen unterhalb von -20°C beständig. Die Salze wurden IR- und Raman-spektroskopisch charakterisiert werden. [H<sub>2</sub>NC(SH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> wurde zusätzlich NMR-spektroskopisch untersucht. Zudem wurde das freie Kation [H<sub>2</sub>NC(SA)<sub>2</sub>(3HF)]<sup>+</sup> (A = H; D) mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen quantenchemisch berechnet. Die auf diese Weise erhaltenen Schwingungsfrequenzen und zeigten befriedigende Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Werten.

### 3.7.5 Experimenteller Teil

#### Synthese von $[\text{NH}_4]^+[\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]^-$

Ammoniumdithiocarbamat wurde nach der Arbeitsvorschrift<sup>[6]</sup> von *Gattow* hergestellt:

In 50 mL Ethanol (96%) wird etwa eine Stunde lang ein mittelstarker Strom von gereinigtem Ammoniak eingeleitet. Die Lösung wird mit weiteren 50 mL Ethanol (96%) verdünnt und 14 g (197 mmol, 11.90 mL) Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$  versetzt. Die Mischung wird an einem Ort, der nicht dem direkten Tageslicht ausgesetzt ist der Auskristallisation überlassen. Die nadelförmigen Kristalle werden aus der gelben Lösung abgesaugt, anschließend mit ca. 30 mL Diethylether gewaschen und im Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die gelben Kristalle werden aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält ca. 10 g (entspricht 46% bezogen auf  $\text{CS}_2$ ) Ammoniumdithiocarbamat in Form von farblosen nadelförmigen Kristallen. (100% bezogen auf  $\text{CS}_2$  entspricht 21,7 g)

#### Synthese von $\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{SH}$

Dithiocarbamidsäure wurde nach der Arbeitsvorschrift<sup>[6]</sup> von *Gattow* hergestellt:

In einem Becherglas werden 2 g (18 mmol) Ammoniumdithiocarbamat  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})\text{NH}_2]$  in 16,5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden tropfenweise unter Rühren 1,4 mL ebenfalls auf 0 °C gekühlte konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und die Mischung etwa 15 Minuten bei 0 °C zum Auskristallisieren stehen gelassen. Der kristalline Niederschlag wird mit wenig Eiswasser gewaschen und anschließend im Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Man erhält ca. 0.75 g Dithiocarbamidsäure (entspricht 45% bezogen auf  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})\text{NH}_2]$ ). (100% bezogen auf  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})\text{NH}_2]$  entspricht 1.66 g) Es ist ratsam, nur soviel Substanz herzustellen, die innerhalb eines Tages weiterverarbeitet werden kann, da sich Dithiocarbamidsäure auch bei -78 °C unter Schutzgas schnell zersetzt.

#### Synthese von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei -196 °C unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid ( $\text{SbF}_5$ ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff (HF; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf 10 °C das binäre supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt und 1.00 mmol Dithiocarbamidsäure ( $\text{CH}_3\text{NS}_2$ ; 93 mg) wird unter Stickstoff

zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-40^{\circ}\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute, die bis  $-30^{\circ}\text{C}$  beständig sind.

### **Synthese von $[\text{A}_2\text{NC}(\text{SA})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$**

In einen FEP-Reaktor wird bei  $-196^{\circ}\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid ( $\text{AsF}_5$ ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid (AF, A= H, D; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf  $10^{\circ}\text{C}$  das binäre supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196^{\circ}\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Dithiocarbamidsäure ( $\text{CH}_3\text{NS}_2$ , 93 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-40^{\circ}\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis  $-30^{\circ}\text{C}$  beständig sind.

### 3.7.6 Literatur

- [1] Mulder E., *Liebigs Ann. Chem.* **1873**, 168, 228–241.
- [2] Kaur D., Kaur R. P., Kaur P., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79(12), 1869–1875.
- [3] Khanna R. K., Moore M. H., *Spectrochim. Acta Part A* **1999**, 55, 961–967.
- [4] Gattow G., Hahnkamm V., *Angew. Chem.* **1966**, 78, 334.
- [5] Gattow G., Hahnkamm V., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 365, 70–78.
- [6] Gattow G., Hahnkamm V., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 364, 161–176.
- [7] Gattow G., Kiel G., Hahnkamm V., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 365, 127–132.
- [8] Falbe J., Regitz M., *Römpp Chemie Lexikon*, Band 2, Georg Thieme Verlag, 9. erweiterte und neu bearbeitete Auflage **1990**, Stuttgart – New York.
- [9] Hesse M., Meier H., Zeeh B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Überarbeitete Auflage, Thieme, Stuttgart – New York, **2002**.
- [10] Holleman A. F., Wiberg E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter **2007**, Berlin – New York.
- [11] Teske C. L., Bensch W.; *Z. anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 356–362.

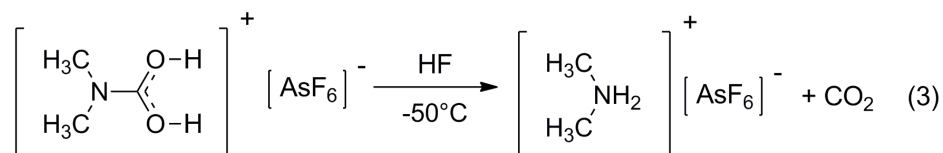
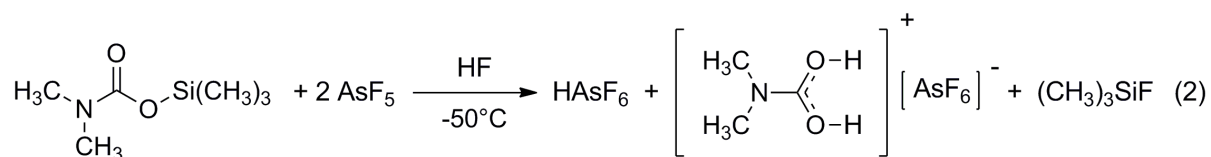
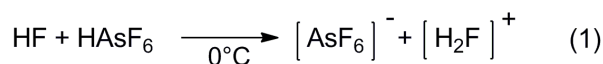
## 3.8 Hexafluoroarsen(V)-säure [HAsF<sub>6</sub>]

### 3.8.1 Einleitung

Der Begriff Supersäure wurde bereits 1927 von *Conant* eingeführt.<sup>[1, 2]</sup> Bemerkenswert ist, dass sich die Acidität von starken Brønstedt-Säuren wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HSO<sub>3</sub>F und HF durch Zugabe von Lewis Säuren enorm erhöhen lässt. Besonders hohe Aciditäten ( $H_0$  = bis -27) werden beispielsweise in den konjugierten Brønstedt-Lewis Supersäuren mit Antimonpentafluorid der binären Systeme FSO<sub>3</sub>H/SbF<sub>5</sub> („Magische Säure“; engl. Magic Acid<sup>®</sup>) oder HF/SbF<sub>5</sub> (Fluorantimonsäure) erreicht.<sup>[3, 4]</sup> Man nimmt eine Adduktbildung der sehr schwachen Lewis-Basen und Antimonpentafluorid an.<sup>[5]</sup> Die leichteren Pnikogenpentafluoride PF<sub>5</sub> und AsF<sub>5</sub> zeigen einen weniger starken Effekt bzgl. der Aciditätserhöhung.<sup>[3, 4]</sup> Das System HF/AsF<sub>5</sub> ist vermutlich auf Grund der hohen Toxizität von AsF<sub>5</sub> und des kleinen und niedrigen Temperaturbereichs des flüssigen Aggregatzustandes (-53° bis -80°C) und der damit verbundenen technisch aufwendigeren Handhabung weniger intensiv untersucht. Die strukturelle Erforschung dieser Lewis-Säuren begrenzt sich bisher auf röntgenographische und NMR-spektroskopische Untersuchungen zu ihren Strukturmotiven<sup>[6-8]</sup>, den Polyanionen [Sb<sub>n</sub>F<sub>5n+1</sub>]<sup>-</sup><sup>[9-11]</sup> bzw. [As<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup><sup>[12-14]</sup> sowie quantenchemische Rechnungen zu den Addukten mit Brønstedt-Säuren.<sup>[15-18]</sup> In wässrigen Lösungen protonieren die Verbindungen Wasser unter Bildung von [H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> bzw. [H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. *Mootz* und *Wiebke* beschrieb 1988 Chlathrhydrate von HAsF<sub>6</sub> und HSbF<sub>6</sub>.<sup>[19]</sup> Jedoch handelt es sich bei den Strukturen nicht um die Säuren, sondern um die Anionen [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> bzw. [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> sich die in Holräumen einer Wirtsstruktur aus Wassermolekülen befinden. Es handelt sich um ein Hydrat von [H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> bzw. [H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. In Anlehnung wurde kürzlich von *Leitov* die Existenz von HBF<sub>4</sub> angenommen, auch wenn durch die UV-VIS spektroskopisch beobachtete Titration nicht auszuschließen ist, dass auch diese Verbindung Wasser enthält.<sup>[20]</sup> Im Unterschied zu den ionischen Strukturen, in denen die Anionen [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> bzw. [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> vorliegen, sind die freien Säuren Hexafluoroantimon(V)-säure HSbF<sub>6</sub> sowie Hexafluoroarsen(V)-säure HAsF<sub>6</sub> unbekannt.

### 3.8.2 Darstellung

HAsF<sub>6</sub> wurde co-kristallisiert in [(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> • HAsF<sub>6</sub> bei der Umsetzung von Trimethylsilyl-*N,N*-dimethylcarbammat mit einem Überschuß der Supersäure HF/AsF<sub>5</sub> in Fluorwasserstoff als Lösungsmittel gefunden. Die protonierte *N,N*-Dimethylcarbaminsäure [(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>NC(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> wurde nicht erhalten, da bereits bei -55°C unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> die Bildung des Dimethylammoniumkations erfolgte. Die Reaktion kann durch die folgenden Gleichungen (1-3) beschrieben werden:



Von besonderer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die Einhaltung des engen Temperaturbereichs zwischen -30 °C und -50 °C während der Reaktion. Wird eine tiefere Temperatur gewählt, ist die Löslichkeit der Verbindungen zu gering. Ist die Temperatur zu hoch, kann lediglich das Dimethylammoniumhexafluoridoarsenat beobachtet werden.

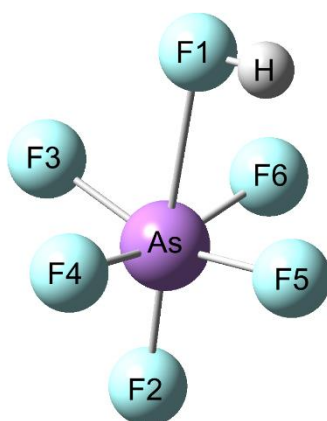


### 3.8.3 Charakterisierung

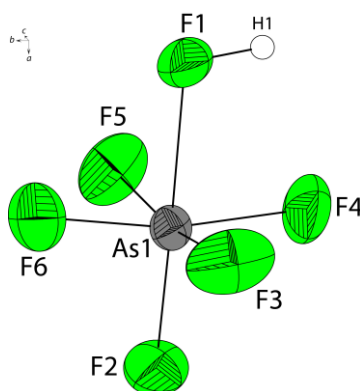
Neben der Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden quantenchemische Rechnungen zur Struktur des  $\text{HAsF}_6$  Moleküls durchgeführt. In schwingungsspektroskopischen Untersuchungen des Reaktionsprodukts der Umsetzung konnte  $\text{HAsF}_6$  nicht eindeutig nachgewiesen werden.

#### 3.8.3.1 Quantenchemische Berechnungen

Abbildung 8.1 zeigt die quantenchemisch berechnete Struktur des Moleküls  $\text{HAsF}_6$ . Die Geometrieparameter sind in Tabelle 8.1 zusammen mit den experimentell erhaltenen Werten der Einkristallröntgenstrukturanalyse von  $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$  aufgeführt.

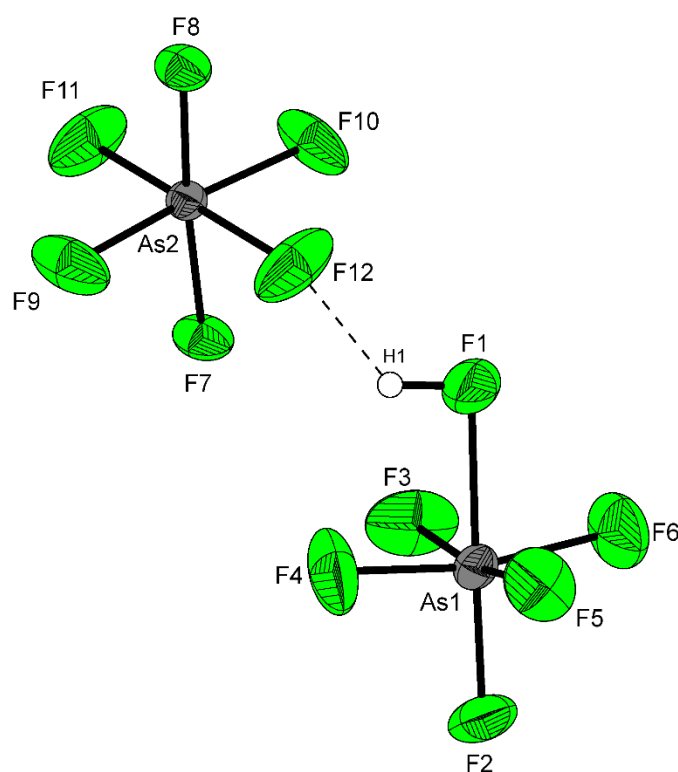


**Abbildung 8.1:** Quantenchemisch berechnete Struktur von  $\text{HAsF}_6$  unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G(3df,3pd).



**Abbildung 8.2:** Der Ausschnitt aus der Kristallstruktur  $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$  zeigt die Hexafluoroarsen(V)-säure  $\text{HAsF}_6$ , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Vergleicht man die Geometrieparameter der berechneten Struktur mit denen der Einkristallröntgenstrukturanalyse, so kann eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment festgestellt werden mit Ausnahme der AsF1-Bindungslänge. Die berechnete Gasphasenstruktur weist mit  $2.3511\text{\AA}$  der Bindung As-F1 eine deutlich längeren AsF-Abstand als in der Kristallstruktur auf. Der Grund für den Unterschied ist die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Fluoratom F1 am  $\text{HAsF}_6$  und dem Fluoratom F12 am  $\text{AsF}_6^-$ -Anion. Abbildung 8.3 zeigt die Wasserstoffbrückenbindung  $\text{F1-H1}\cdots\text{F12}$ , die mit einem Donor-Akzeptor-Abstand von  $2.3\text{\AA}$  als stark einzustufen ist.<sup>[23, 24]</sup>



**Abbildung 8.3:** Wasserstoffbrückenbindung  $\text{F1-H1}\cdots\text{F12}$ .

Die anderen AsF-Bindungen liegen im üblichen Bereich um  $1.70\text{\AA}$ . Die berechneten Werte für die F-As-F Winkel (benachbarte Fluoratome) liegen zwischen  $76.6^\circ$  für  $\alpha(\text{F1-As-F5})$  und  $101.7^\circ$  für  $\alpha(\text{F2-As-F3})$  was vergleichbar mit der Einkristallröntgenstrukturanalyse ( $82.6^\circ$  für  $\alpha(\text{F1-As-F3})$  und  $96.1^\circ$  für  $\alpha(\text{F2-As-F5})$ ) ist.

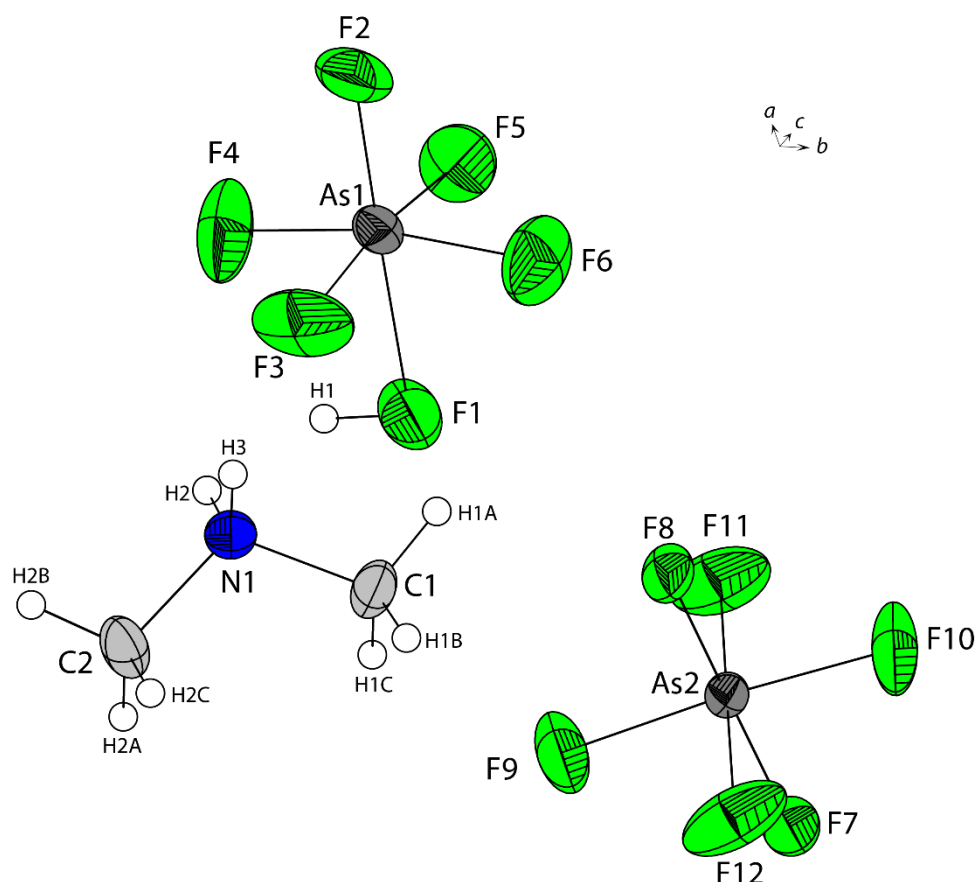
**Tabelle 8.1:** Vergleich experimentell erhaltene Abstände (d) und Winkel (a) von HAsF<sub>6</sub> in [(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> • HAsF<sub>6</sub> mit den quantenchemisch berechneten Werten für HAsF<sub>6</sub>

	HAsF <sub>6</sub> in [(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> • HAsF <sub>6</sub> exp.	HAsF <sub>6</sub> PBE1PBE 6-311G(3df,3dp)
d(F1-H)	0.96(6)	0.9256
d(As-F1)	1.980(2)	2.3511
d(As-F2)	1.668(2)	1.6728
d(As-F3)	1.675(2)	1.6923
d(As-F4)	1.668(2)	1.6974
d(As-F5)	1.668(2)	1.7121
d(As-F6)	1.673(2)	1.6970
α(As-F1-H)	98(3)	103.41
α(F1-As-F2)	178.5(1)	177.15
α(F1-As-F3)	82.6(1)	81.19
α(F1-As-F4)	84.6(1)	81.43
α(F1-As-F5)	85.3(1)	76.61
α(F1-As-F6)	85.3(1)	81.29
α(F2-As-F3)	95.9(1)	101.66
α(F2-As-F4)	94.8(1)	98.61
α(F2-As-F5)	96.1(1)	100.54
α(F2-As-F6)	95.3(1)	98.62
α(F3-As-F4)	90.5(1)	88.81
α(F3-As-F5)	167.9(1)	157.80
α(F3-As-F6)	88.1(1)	88.92
α(F4-As-F5)	88.9(1)	87.79
α(F4-As-F6)	169.9(1)	162.72
α(F5-As-F6)	90.4(1)	87.86

Abstände (d) / Å und Winkel (a) / °.

### 3.8.3.2 Einkristallröntgenstruktur

Hexafluoroarsen(V)-säure wurde zusammen mit Dimethylammoniumhexafluoridoarsenat aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallin erhalten werden.  $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P21/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur ist in Abbildung 8.4 dargestellt.



**Abbildung 8.4:** Asymmetrische Einheit von  $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$ , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die CN-Bindungslängen des Dimethylammoniumkations  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$  liegen bei  $d(\text{N1C}) = 1.476(4)\text{\AA}$  und  $d(\text{N2C}) = 1.506(4)\text{\AA}$  und sind vergleichbar mit den CN-Bindungslängen in Dimethylammoniumchlorid<sup>[22]</sup>. Die AsF-Bindungslängen im Anion liegen zwischen  $1.670(2)\text{\AA}$  und  $1.799(2)\text{\AA}$  in normalen Bereich. Im  $\text{HAsF}_6$  Molekül liegt die AsF1-Bindungslänge bei  $1.980(2)\text{\AA}$ , alle anderen haben einen AsF-Bindungsabstand zwischen  $1.668(2)\text{\AA}$  und  $1.674(2)\text{\AA}$ . Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

**Tabelle 8.2:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in der Kristallstruktur von  $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$

Bindungslängen [Å]			
N1-C1	1.476(4)	As1-F3	1.668(2)
N1-C2	1.506(4)	As1-F4	1.668(2)
As1-F1	1.979(2)	As1-F5	1.673(2)
F1-H1	0.96(5)	As1-F6	1.674(2)
As1-F2	1.668(2)		
Winkel [°]			
C1-N1-C2	113.6(3)	As1-F1-H1	98(3)

Das drei-dimensionale Netzwerk wird durch Wasserstoffbrückenbindungen der am Stickstoff des Dimethylammoniumkations befindlichen Protonen H2 und H3 ebenso wie durch das Proton H1 der  $[\text{HAsF}_6]$ -Einheit aufgebaut. Die Wasserstoffbrückenbindung  $\text{F1-H1}\cdots\text{F12i}$  liegt bei einem Donor-Akzeptor-Abstand von  $2.309(3)\text{Å}$  und ist als starke Wasserstoffbrückenbindung einzustufen. In der Struktur werden weitere fünf Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet. Sie besitzen einen Donor-Akzeptor-Abstand, der einer mäßig starken Wasserstoffbrückenbindung entspricht.<sup>[23,24]</sup> Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel gibt Tabelle 8.3 an. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung sind aus Tabelle 1.4 zu entnehmen.

**Tabelle 8.3:** Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von  $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$  [Symmetrietransformationen:  $i = -x, -0.5+y, 1.5-z$ ;  $ii = 1-x, -0.5+y, 1.5-z$ ;  $iii = x, 1.5-y, 0.5+z$ ;  $iv = 1+x, y, -z$ .]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D-H...A)	<(D-H...A)
F1-H1...F12 <i>i</i>	0.96	1.65(5)	2.309(3)	122(4)
N1-H2...F3	0.78	2.30(3)	2.920(4)	137(3)
N1-H2...F7 <i>i</i>	0.78	2.39(4)	2.970(4)	132(3)
N1-H2...F8 <i>ii</i>	0.78	2.53(3)	3.061(4)	127(3)
N1-H3...F10 <i>ii</i>	0.85	2.30(4)	2.978(4)	137(3)
N1-H3...F5 <i>iii</i>	0.85	2.47(4)	3.032(4)	124(3)
N1-H3...F9 <i>iv</i>	0.85	2.52(3)	3.181(4)	136(3)

### 3.8.4 Fazit

Die Umsetzung von Trimethylsilyl-*N,N*-dimethylcarbammat mit einem Überschuss der Supersäure HF/AsF<sub>5</sub> in Fluorwasserstoff führte nicht zur der erwarteten protonierten Form der *N,N*-Dimethylcarbaminsäure. Durch eine Decarboxylierungsreaktion bildete sich Dimethylammonium-hexafluoridoarsenat. Dabei zeigte die Einkristallröntgenstrukturanalyse, dass das Salz zusammen mit Hexafluoroarsen(V)-säure HAsF<sub>6</sub> als [HAsF<sub>6</sub>][(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> kristallisiert. Somit konnte erstmals die Struktur von Hexafluoroarsen(V)-säure experimentell beobachtet werden. Die Fluoratome der Hexafluoroarsen(V)-säure zeigen eine geringere Abweichung von der Symmetrie des idealen Oktaeders, als die quantenchemische Rechnung (PBE1PBE mit 6-311G(3df,3pd)) der Gasphasenstruktur ergibt.

Das Ergebnis ist insbesondere vor dem Hintergrund der Theorie von Superelektrophilen von besonderem Interesse. *George A. Olah* erklärt die hohe Reaktivität von einigen Verbindungen wie z.B. Oxonium-, Carboxonium-, Sulfonium-, Halonium- oder Nitronium-Ionen durch Aktivierung in supersauren oder ähnlich stark elektrophilen Medien unter Bildung von zweifach positiv geladenen Kationen (Superelektrophilen). Beispiele sind das Protohydronium-Dikation (diprotoniertes Wasser, H<sub>4</sub>O<sup>2+</sup>) oder das Protonitronium-Dikation (NH<sub>5</sub><sup>2+</sup>), deren Existenz experimentell mittels Massenspektrometrie gezeigt wurde.<sup>[25-27]</sup> In diesem Kapitel wird gezeigt, dass das Dimethylammonium-Kation im Kristall neben dem Hexafluoroarsensäure-Molekül HAsF<sub>6</sub> coexistent ist. Aufgrund der höheren Basizität des alkylsubstituierten Dimethylammonium-Kations verglichen mit dem Ammonium-Kation ist zu erwarten, dass dieses sich auch einfacher zum Dikation protonieren lässt. Die Befunde in diesem Kapitel deuten darauf hin, dass eine Diprotonierung experimentell mit dem System HF/AsF<sub>5</sub> nicht möglich ist.

### 3.8.5 Experimenteller Teil

#### Synthese von $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$

In einen FEP-Schlauchreaktor wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 2.00 mmol Arsenpentafluorid ( $\text{AsF}_5$ ; 340 mg) und anschließend Fluorwasserstoff ( $\text{HF}$ , 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet bei Erwärmen auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  das binäre supersaure System. Der Schlauchreaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.00 mmol Trimethylsilyl N,N-dimethylcarbammat ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{Si}$ , 161 mg, 0.17 mL) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und danach mit Trockeneis ( $\text{CO}_{2(\text{s})}$ ) auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, die einige Minuten unterhalb von  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  beständig sind und sich danach unter Gasentwicklung zersetzen.

**Tabelle 8.4:** Strukturdaten von  $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$ 

$[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$	
Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_9\text{As}_2\text{F}_{12}\text{N}$
Molare Masse [g/mol]	424.94
Abmessungen [mm]	0.4 x 0.3 x 0.2
Kristallsystem	$P21/c$
Raumgruppe	monoklin
$a$ [Å]	6.4007(3)
$b$ [Å]	11.5819(5)
$c$ [Å]	16.8000(9)
$\alpha$ [°]	90.0
$\beta$ [°]	111.894(4)
$\gamma$ [°]	90.0
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1155.60(10)
$Z$	4
$d_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.442
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	5.921
$F(000)$ , e	808
$T$ [K]	123(2)
Indizierungsbereiche $h, k, l$	$-8 \leq h \leq +8$ $-14 \leq k \leq +14$ $-21 \leq l \leq +20$
gesammelte Reflexe	8108
unabhängige Reflexe	2481
$R_{\text{int}}$	0.0351
Parameter	168
$R(F)/wR(F^2)$ <sup>a</sup> (alle Daten)	0.0441/ 0.0570
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0284/0.0
GoF ( $F^2$ ) <sup>c</sup>	0.882
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å <sup>3</sup> ]	0.789/-0.561
Gerät	Oxford XCalibur

<sup>a)</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b)</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  und  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$  <sup>c)</sup>  $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$  ( $n$  = Anzahl der Reflexe;  $p$  = Gesamtzahl der Parameter).



### 3.8.6 Literatur

- [1] Conant J. B., Hall N. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 3047–3061.
- [2] Conant J. B., Hall N. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 3062–3070.
- [3] Olah, G. A.; Prakash, G. K., Sommer, J., *Superacids* Second Edition, John Wiley and Sons **2009**, New Jersey.
- [4] Donnell T. A., *Superacids and Acids Melts as Inorganic Chemical Reaction Media*, First Edition, VCH **1993**, New York.
- [5] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, 102. Auflage, **2007**, Berlin – New York.
- [6] Edward A. J., Taylor P., *Chem. Comm.* **1971**, 21, 1376–1377.
- [7] Köhler J., Simon A., Hoppe R., *Z. Anorg. allg. Chem.* **1989**, 575, 55–60.
- [8] Hoffman C. J., Holder B. E., Jolly W. L., *J. Phys. Chem. B* **1958**, 62, 364–366.
- [9] Bacon J., Dean P. A. W., Gillespie R. J., *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 3413–3424.
- [10] Mootz D., Bartmann K., *Angew. Chem.* **1988**, 100, 424–425.
- [11] T. Drews, K. Seppelt *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 273–274.
- [12] Christe K. O., Zhang X., Bau R., Hegge J., Olah G. A., Prakash G. K. S., J. A. Sheehy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 481–487.
- [13] Minkwitz R., Neikes F., *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5960–5963.
- [14] Minkwitz R., Hirsch C., Berends T., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 12, 2249–2254.
- [15] Raugei S., Klein M. L., *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 7087–7093.
- [16] Raugei S., Klein M. L., *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8212–8219.
- [17] Franke R., Chasse T., Reinhold J., Streubel P., Szargan R., *J. Chem. Phys.* **1997**, 220, 299–310.
- [18] Avelar A., Tham F. S., Reed C. A., *Angew Chem. Int. Edn.* **2009**, 48, 3491–3493.
- [19] Wiebcke M., Mootz D., *Zeitschrift für Kristallographie* **1988**, 183, 1–13.
- [20] Kütt A., Rodima T., Saame J., Raamat E., Mäemets V., Kaljurand I., Koppel I. A., R. Garlyauskayte Y., Yagupolskii Y. L., Yagupolskii L. M., Bernhardt E., Willner H., Leito I., *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 391–395.
- [21] Bernstein J., Davis R. E., Shimoni L., Chang N.-L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1555–1573.
- [22] Lindgren J., Olovsson I., *Acta Cryst.* **1968**, B24, 548–553.
- [23] Steiner T., *Angew. Chem.* **2002**, 144, 50–80.
- [24] Szatyłowicz H., *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, 21, 897–914.

- [25] Olah G. A., *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805-827.
- [26] Olah G. A., Burrichter A., Rasul G., Prakash G. K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4594–4598.
- [27] Olah, G. A., Donovan, D. J., Shen, J., Klopman, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3559–3561.

## 4 Anhang

### 4.1 Abkürzungsverzeichnis

br	breit
bzw.	beziehungsweise
ca.	zirka
calc.	quantenchemisch berechnet
d	Dublett
Ø <sub>außen</sub>	Außendurchmesser
Ø <sub>innen</sub>	Innendurchmesser
eq	Äquivalente Anteile
et al.	et alii
exp.	experimentell
FEP	Perfluor- (Ethylen-Propylen-) Copolymer
FID	Free Induction Decay (NMR)
FT	Fourier-Transformation
IR	Infrarot
Lit.	Literatur
MW	molecular weight, Molekulargewicht
n.n.	non nominat
PFA	Perfluor-Alkoxy Copolymer
Qu	Quartett
Ra	Raman
s	Singulett
T	Temperatur
v	sehr (very)
vgl.	vergleiche
w	weak (schwach)
z.B.	zum Beispiel

## 4.2 Publikationen, Präsentationen, Film- und Konferenzbeiträge

### **Protonation of Dithiocarbamic Acid: At Nitrogen or Sulfur?**

J. Axhausen, A. Kornath

*19th International Symposium on Fluorine Chemistry*, Jackson Hole (USA) 23.–28. August, **2009**, Poster.

### **Protonation of Acetamide and Thioacetamide in Superacids - Twice, once or half?**

J. Axhausen, A. Kornath

*16th European Symposium on Fluorine Chemistry*, Ljubljana (SLO), 18.–23. July **2010**, Poster.

### **Protonation of Carbamic Acid Derivates**

G. Rühl, J. Axhausen, A. Kornath

*16th European Symposium on Fluorine Chemistry*, Ljubljana (SLO), 18.–23. July **2010**, Poster.

### **Protonierte Blausäure**

J. Axhausen, N. Götz, A. Kornath

*14. Deutscher Fluortag*, Dorfweil (D), 27.–29. September **2010**, Vortrag.

### **Beiträge zur Chemie kleiner Moleküle mit Amino- und Carbonyl- bzw. Thiocarbonylgruppen in den supersauren Medien AsF<sub>5</sub>/HF und SbF<sub>5</sub>/HF**

J. Axhausen, A. Kornath

*15. Deutscher Fluortag*, Dorfweil (D), 24.–26. September **2012**, Vortrag.

### **The Protonation of Dithiocarbamic acid in Superacids HF/MF<sub>5</sub>: Synthesis and Characterization of H<sub>2</sub>NC(SH)<sub>2</sub><sup>+</sup>MF<sub>6</sub><sup>-</sup> (M = As, Sb)**

Axhausen J., Rühl G., Kornath A., *Z. Naturforsch.* **2012**, 67b, 1 – 6

### **The Protonation of Acetamide and Thioacetamide in Superacidic Solutions: Crystal Structures of [H<sub>3</sub>CC(OH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> and [H<sub>3</sub>CC(SH)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>**

Axhausen J., Ritter C. Kornath A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 65–72.

### **Klimaanlage - Eine tödliche Gefahr?**

M. Heckmair, *Kabel 1 (K1-Magazin)*, Filmbeitrag 19.07.2011.

<http://www.kabeleins.de/tv/k1-magazin/videos/klimaanlage-eine-toedliche-gefahr-clip>)

### **Das Killer-Kältemittel**

F. Rosin, *Autobild*, Beiträge für Zeitschrift und Internet 07.09.2011.

<http://www.autobild.de/artikel/auto-klimaanlagen-gefaehrliches-kaeltemittel-hfo-1234yf-1893003.html>)

### **Brandgefährlich - Streit um das Kühlmittel R1234yf in Klimaanlagen**

H. Hetznecker, *3sat (ZDF nano)*, Filmbeitrag 08.01.2013.

<http://www.3sat.de/mediathek/index.php?display=1&mode=play&obj=34179>)

### **Säuren eXtrem**

E. Witt, *Pro 7 (Galileo)*, Filmbeitrag 03.04.2013.

<http://www.prosieben.de/tv/galileo/videos/clip/2235647-extrem-supersaeuren-1.3538222/>)

### **Milliarden-Poker zwischen Auto-Industrie und EU**

T. Kurella, ARD (Ratgeber Auto und Verkehr), Filmbeitrag 07.04.2013.

[http://mediathek.daserste.de/sendungen\\_a-z/11119752\\_ratgeber-auto-reise-verkehr/14019352\\_auto-klimaanlagen](http://mediathek.daserste.de/sendungen_a-z/11119752_ratgeber-auto-reise-verkehr/14019352_auto-klimaanlagen))